

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179449

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F216/14
C08F220/04
C08F220/26
C08F290/06
// C04B103:32

(21)Application number : 2001-300901

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000302160 Priority date : 02.10.2000 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant capable of manifesting a stable dispersibility to a hydraulic composition under various production conditions and also capable of ensuring a slump retentively while suppressing hardening retardation.

SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer mixture obtained by copolymerizing a specified monomer (A1) such as ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative having a polyoxyalkylene group and a specified monomer (A2) such as (meth)acrylic acid and changing molar ratio (A1)/(A2) at least one time in mid-way of reaction or a copolymer mixture salt obtained by neutralizing the copolymer mixture with alkali and a copolymer having a unit derived from a specified ethylenically unsaturated monomer (b1) and a unit derived from an ethylenically unsaturated monocarboxylic acid or dicarboxylic acid ester series monomer (b2) as a structural unit or a copolymer salt obtained by neutralizing the copolymer with alkali.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179449

(P2002-179449A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

| | | | |
|--------------------------|------|----------------|-------------------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト [*] (参考) |
| C 0 4 B 24/26 | | C 0 4 B 24/26 | E 4 J 0 2 7 |
| | | | B 4 J 1 0 0 |
| | | | F |
| | | | H |
| C 0 8 F 216/14 | | C 0 8 F 216/14 | |

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------|-----------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願2001-300901(P2001-300901) | (71)出願人 | 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (22)出願日 | 平成13年9月28日(2001.9.28) | (72)発明者 | 柴 大介 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2000-302160(P2000-302160) | (72)発明者 | 佐藤 治之 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内 |
| (32)優先日 | 平成12年10月2日(2000.10.2) | (74)代理人 | 100063897 弁理士 古谷 肇 (外4名) |
| (33)優先権主張国 | 日本(JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セメント分散剤

(57)【要約】

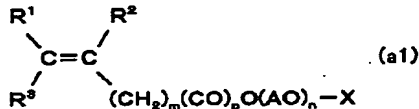
【課題】 水硬性組成物に対して、多様な製造条件下で安定した分散性を発現し、且つ、硬化遅延を抑制しながらスランプ保持性を確保できるセメント分散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定の単量体(A1)と(メタ)アクリル酸等の特定の単量体(A2)とを共重合させて得られ、前記モル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩、並びに特定のエチレン性不飽和単量体(b1)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸エステル系単量体(b2)から誘導される単位とを構造単位として有する共重合体又は該共重合体をアルカリで中和した共重合体塩を含有するセメント分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記的一般式(a1)で表される単量体の少なくとも1種(A1)と下記的一般式(a2)で表される単量体の少なくとも1種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩〔以下、両者を共重合体混合物(A)という〕と、炭素数2～3のオキシアルキレン基2～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(b1)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b2)から誘導される単位とを構造単位として有する共重合体又は該共重合体をアルカリで中和した共重合体塩〔以下、両者を共重合体(B)という〕とを含有するセメント分散剤。

【化1】



(式中、

R¹, R²: 水素原子又はメチル基

m: 0～2の数

R³: 水素原子又は-COO(AO)_nX

p: 0又は1の数

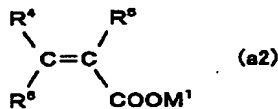
AO: 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n: 2～300の数

X: 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基

を表す。)

【化2】



(式中、

R⁴～R⁶: 水素原子、メチル基又は(CH₂)_mCOOM¹であり、(CH₂)_mCOOM¹はCOOM¹又は他の(CH₂)_mCOOM¹と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基のM¹, M¹は存在しない。

M¹, M¹: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m1: 0～2の数

を表す。)

【請求項2】 (A)と(B)の固形分重量比が、(A)/(B)=1/99～99/1である請求項1記載のセメント分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】セメント分散剤として、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とから製造された共重合体(以下、アクリル酸系という)が知られている。

【0003】この種の共重合体においては、アルキレンオキサイド(以下AOという)の付加モル数(以下、nで表す)やモノマー比を変化させることで、特徴的な性能を付与することが可能であることが開示されている(特開昭58-74552号、特開平8-12396号、特開平7-247150号等)。しかし、これらは単独で使用すると、(1)配合条件が多岐に渡り、年間を通じて広い範囲で温度が変動する実際のコンクリート製造条件に対して、極めて汎用性が低い、(2)混練時から充填までに時間を要する生コンクリート用途などで、混練直後のフレッシュ状態を充填時まで(約2時間)持続するのに必要な、いわゆるスランプ保持力を確保することが困難である、という問題が生じる。

【0004】そこで、(1)に対しては、汎用性を広げるために、異なる2種以上の共重合体を配合して、相互の欠点を補い合うことが提案されている。例えば、特開平9-40446号には、nが100～300と1～30の単量体を共重合した共重合体を混合したものが開示されている。しかし、併用する共重合体の単量体重量比が互いに接近していると、汎用性の広がり小さく、逆に単量体重量比があまり離れたものを選択すると、相互の欠点が補えない領域が生じるため、性能が不十分な領域が生じる。また、(2)に対しては、遅延剤を配合する技術が知られているが、2時間もの長時間にわたりこの効果を持続できるだけの遅延剤を配合すると、水硬性組成物が過度の硬化遅延を起こしてしまう。

【0005】このような弊害を改善したものとして、特開平10-81549号には、特定の共重合体を用いることが開示されている。該共重合体は、硬化遅延を生じることなく、スランプ保持性を確保するためには有効であるが、該共重合体を単独で使用すると、初期の分散性が不足し、また、その他の高性能減水剤を配合しても、初期の分散性や、上記(1)に係るコンクリート製造条件に対する汎用性が不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、水硬性組成物に対して、多様な製造条件下で安定した分散性を発現し、且つ、硬化遅延を抑制しながらスランプ保持性を確保できるセメント分散剤を提供することである。

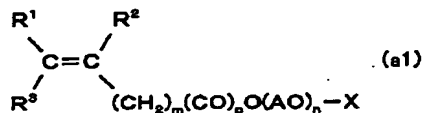
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記的一般式(a1)で表される単量体の少なくとも1種(A1)と下記の一

般式(a2)で表される単量体の少なくとも1種(A2)とを共重合させて得られ、且つ前記単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)が反応途中において少なくとも1回変化されている共重合体混合物又は該共重合体混合物をアルカリで中和した共重合体混合物塩〔以下、両者を共重合体混合物(A)という〕と、炭素数2～3のオキシアルキレン基2～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(b1)から誘導される単位と、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b2)から誘導される単位とを構造単位として有する共重合体又は該共重合体をアルカリで中和した共重合体塩〔以下、両者を共重合体(B)という〕とを含有するセメント分散剤に関する。

【0008】

【化3】



【0009】(式中、

R¹, R²: 水素原子又はメチル基

m: 0～2の数

R³: 水素原子又は-COO(AO)_nX

p: 0又は1の数

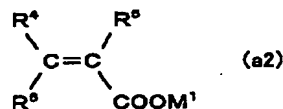
AO: 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n: 2～300の数

X: 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

【0010】

【化4】



【0011】(式中、

R⁴～R⁶: 水素原子、メチル基又は(CH₂)_mCOOM¹であり、(CH₂)_mCOOM¹はCOOM¹又は他の(CH₂)_mCOOM¹と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基のM¹, M¹は存在しない。

M¹, M¹: 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m1: 0～2の数

を表す。)

【0012】

【発明の実施の形態】〔共重合体混合物(A)〕共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a1)で表される単量体(A1)としては、メトキシポリエチレングリコール、

メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド(以下、EOと表記する)、プロピレンオキシド(以下、POと表記する)付加物が好ましく用いられ、R₁は水素原子が好ましく、pは1が、mは0が好ましい。より好ましくはアルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。

【0013】一般式(a1)で表される単量体(A1)のAO付加モル数nは小さくなると硬化速度、分散性、粘性が低減される傾向にあり、nが大きくなるとこれらは増加する傾向にある。従って、目的とする性能に合わせてnを選べばよい。

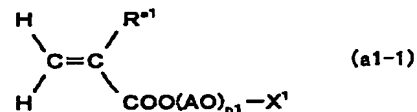
【0014】例えば、コンクリートの初期強度発現性を重視する場合は、80≤nであることが好ましく、より好ましくは90≤n、さらに好ましくは100≤n、最も好ましくは110≤nであることである。また、300<nでは、分散性が低下し、製造の際の重合性も低下するので、より好ましくはn≤200、さらに好ましくはn≤150、特に好ましくはn≤130である。

【0015】コンクリートの粘性低減を重視する場合は、2≤n≤100が好ましく、より好ましくは5≤n≤80、さらに好ましくは5≤n≤50、最も好ましくは5≤n≤30である。

【0016】初期強度発現性と粘性低減を併せ持つことが必要な場合、nの大きなものと小さなものとを共重合することが好ましく、特に単量体(A1)として、下記一般式(a1-1)で表される単量体(A1-1)及び下記一般式(a1-2)で表される単量体(A1-2)とを併用することが好ましい。

【0017】

【化5】



【0018】(式中、

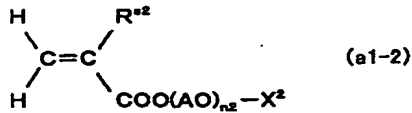
R^{*1}: 水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基、好ましくは炭素数2～3のオキシアルキレン基
n₁: 12～300の数

X¹: 水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【0019】

【化6】



【0020】(式中、

R²：水素原子又はメチル基

AO：炭素数2～4のオキシアルキレン基又はオキシシレン基、好ましくは炭素数2～3のオキシアルキレン基
 n₂：2～290の数（ただし、一般式(a1-1)中のn₁との関係は、n₁ > n₂ 且つ (n₁ - n₂) ≥ 10、好ましくは ≥ 30、更に好ましくは ≥ 50である。）

X²：水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。）。

【0021】この場合、両者の平均重量比は、好ましくは(A1-1)/(A1-2) = 0.1～8、より好ましくは0.2～2.5、特に好ましくは0.4～2の範囲にあることである。なお、この平均重量比は、反応に用いる全単量体の重量比の平均である。

【0022】また、単量体(A1-1)、(A1-2)と、(A2)との反応モル比 [(A1-1) + (A1-2)] / (A2) は、好ましくは、変化前後の該モル比の少なくとも何れかが0.02～4、さらに好ましくは0.05～2.5、特に好ましくは0.1～2の範囲にあることである。最も好ましくは、変化前後の該モル比が共に、これらの範囲にあることである。

【0023】このような条件の下で、12 ≤ n₁ ≤ 300、2 ≤ n₂ ≤ 290、n₂ + 10 ≤ n₁ であることが好ましく、より好ましくは n₂ + 30 ≤ n₁、さらに好ましくは n₂ + 50 ≤ n₁ であれば、両者の性能が顕著に発現する。さらに好ましくは 80 ≤ n₁ ≤ 300、2 ≤ n₂ < 50、より好ましくは 100 ≤ n₁ ≤ 300、2 ≤ n₂ < 30、特に好ましくは 110 ≤ n₁ ≤ 300、2 ≤ n₂ < 10 から n₁、n₂ を選ぶことである。

【0024】また、共重合体混合物(A)の製造に用いられる一般式(a2)で表される単量体(A2)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2～8)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0025】共重合体混合物(A)は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは(A1)/(A2) = 0.02～4の範囲のモル比で反応させて得られるが、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途中において少なくとも1回変化されている。そして、本発明では、共重合体混合物(A)のうち、共重合体混合物(A-1)を製造するための全単量体に対する単

量体(A2)の平均重量比(X₂)と異なる平均重量比(X₂₁)により得られた共重合体混合物(A-2)を併用することが好ましい。すなわち、共重合体混合物(A-2)は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは(A1)/(A2) = 0.02～4の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物であって、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途中において少なくとも1回変化されており、該共重合体混合物(A-2)を製造するための全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比(X₂₁)が、共重合体混合物(A-1)の平均重量比(X₂)とは異なるものである。平均重量比は、〔単量体(A2)の合計量/全単量体量〕×100(重量%)で表され、それぞれ1～30(重量%)の範囲にあることが好ましい。なお、以下この平均重量比を「(A2)平均重量比」という場合もある。また、この平均重量比(X₂)、(X₂₁)は、少なくとも1.0(重量%)、更に少なくとも2.0(重量%)、特に少なくとも3.0(重量%)相違することが好ましい。なお、共重合体混合物(A-1)と(A-2)とで、製造に用いる単量体(A1)、(A2)の種類が異なっても、本発明では平均重量比(X₂)、(X₂₁)が異なっていればよいが、単量体(A1)、(A2)として同一の種類のものを用いるのが好ましい。

【0026】本発明では、共重合体混合物(A-1)の平均重量比(X₂)が、1～30重量%、更に7～20重量%、特に8～16重量%であることが好ましい。そして、この共重合体混合物(A-1)を主剤として、配合系を組み立てると、各性能のバランスのよいコンクリート減水剤を得られる。

【0027】本発明においては、共重合体混合物(A-2)として、(A2)平均重量比の異なる複数の単量体混合物からそれぞれ得られた複数の共重合体を用いることができる。実面的な面から、(A2)平均重量比の異なる1～3つの単量体混合物からそれぞれ得られた1～3つの共重合体混合物を用いるのが好ましい。共重合体混合物(A-2)として1つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で2つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(A₂)、(A₂₁)とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ(X₂)、(X₂₁)とすると、

$$5 \leq (X_2) < 8 \text{ (重量\%)}$$

$$8 \leq (X_{21}) \leq 16$$

であることが好ましい。また、共重合体混合物(A-2)として2つの共重合体混合物を用いる場合、すなわち全部で3つの共重合体混合物を使用する場合、便宜的にそれらを共重合体混合物(A₂)、(A₂₁)、(A₂₁₁)とし、これらの(A2)平均重量比をそれぞれ(X₂)、(X₂₁)、(X₂₁₁)とすると、

$$5 \leq (X_2) < 8 \text{ (重量\%)}$$

$$8 \leq (X_{21}) \leq 16 \text{ (重量\%)}$$

$$16 < (X_{211}) \leq 30 \text{ (重量\%)}$$

であることが好ましい。

【0028】(A2)平均重量比が異なる共重合体混合物が

多数存在することで広い範囲のW/Cとコンクリート温度で良好な分散性と分散保持性が発現する。特に長時間にわたる分散保持性が安定になる。その結果、W/Cの変動や温度の変動にも十分対応できるセメント分散剤となる。

【0029】上記の通り、本発明のセメント分散剤は、上記単量体(A1)、(A2)とを、好ましくは(A1)/(A2)=0.02~4の範囲のモル比で反応させて得られた共重合体混合物(A-1)、好ましくは更に共重合体混合物(A-2)を含有するが、何れにおいても、これらのモル比(A1)/(A2)は反応途中において少なくとも1回変化されている。該モル比の変化は、増加、減少、それらの組み合わせの何れでもよい。該モル比を段階的ないし断続的に変化させる場合は、変化の回数は1~10回、特に1~5回が好ましい。また、該モル比を連続的に変化させる場合は直線的な変化、指数関数的な変化、その他の変化の何れでもよいが、変化の度合いは1分あたり0.0001から0.2、更に0.0005から0.1、特に0.001から0.05が好ましい。また、該モル比は、変化前後のモル比(A1)/(A2)の少なくとも何れかが0.02~4の範囲にあることが好ましく、特に変化前後のモル比(A1)/(A2)が共に0.02~4の範囲にあることが好ましい。また、前記したようにモル比の変化は種々の態様があるが、何れの場合も、全共重合反応における該モル比(A1)/(A2)の最大値と最小値の差が、少なくとも0.05、特に0.05~2.5の範囲にあることが好ましい。

【0030】本発明の共重合体混合物(A)は、(A1)/(A2)モル比を少なくとも1回変化させて重合する工程を有する製造方法により得られるが、具体的には、単量体(A1)の水溶液の滴下開始と同時に、単量体(A2)の滴下を開始し、それぞれのモル比が、所定範囲となるように滴下流量(重量部/分)を変化させて所定時間滴下する方法が挙げられる。この方法では、単量体(A1)/(A2)モル比の変化量(最大値と最小値の差)は、0.05~2.5が好ましく、より好ましくは0.1~2である。この方法のように反応途中で一回でもモル比を変化させることで得られた共重合体混合物(A)は、一定の(A1)/(A2)モル比で反応させて得られる共重合体より(A1)/(A2)モル比の分布が広い多数の共重合体の混合物であると推測される。

【0031】なお、単量体の総重量の30%以上、特に50~100%を上記のように滴下流量を変化させて製造することが好ましい。

【0032】重合反応は溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、単量体、重合体の溶解性

の点から、水、低級アルコールが好ましい。

【0033】共重合反応においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、単量体(A1)、単量体(A2)及び他の単量体の合計に対して0.05~50モル%が好ましい。

【0034】共重合反応においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルキルメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。共重合反応の反応温度は、0~120°Cが好ましい。

【0035】得られた共重合体混合物は、必要に応じて、脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存しやすいため、脱臭処理をすることが望ましい。

【0036】上記の製造方法により得られる共重合体混合物であって酸型のものは、酸型のままでもセメント用分散剤として適用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等を挙げることができる。(メタ)アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、一部又は完全中和することが好ましい。本発明での共重合体混合物塩とは、この酸型の共重合体混合物を一部又は完全中和した塩のことをいう。なお、酸型の共重合体混合物には、単量体(A2)として一部塩を用いて得られる共重合体混合物も含まれる。

【0037】なお、上記の製造方法により得られる共重合体混合物の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム：G4000PWXL + G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000~200,000が好ましく、20,000~100,000が特に好ましい。

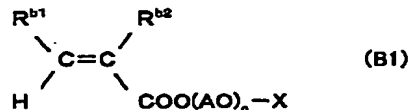
【0038】なお、更に、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有していてもよい炭素数1~12のもの)エステル、スチレンスルホン酸等の共重合可能な単量体を併用してもよい。これらは全単量体中50重量%以下、更に30重量%以下の比率で使用できるが、0重量%が好ましい。

【0039】〔共重合体(B)〕本発明の共重合体(B)にお

いて、炭素数2～3のオキシアルキレン基2～300モルを有するエチレン性不飽和単量体(b1)としては、前記単量体(A1)として例示したものや、炭素数2～3のオキシアルキレン基を付加したアクリルアミド、アクリルアルキルアミド等が挙げられる。また、こうした単量体(b1)としては、次の一般式で表されるものを好ましいものとして挙げるができる。

【0040】

【化7】



【0041】(式中、

R^1, R^2 : 水素原子又はメチル基

AO: 炭素数2～3のオキシアルキレン基

n: 2～300の数

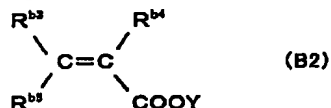
X: 水素原子又は炭素数1～3のアルキル基)

単量体(b1)において、オキシアルキレン基の付加モル数は2～300であり、EO、POの両付加物についてはランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。特にコンクリートの硬化遅延を引き起こさないものという観点からは、付加モル数として50以上が好ましく、さらに110以上が特に好ましい。オキシアルキレン基の付加モル数が300以下であれば、重合性は良好で且つ流動付与性も良好となる。

【0042】本発明において、エチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸のアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキルエステル単量体(b2)は、例えば次の一般式

【0043】

【化8】



【0044】(式中、

R^3, R^4, R^5 : それぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(CH_2)_p$ 、COOY

Y: 炭素数1～18のアルキル基

p: 0～2)で表される不飽和モノカルボン酸のエステルを好ましいものとして挙げるができる。

【0045】こうした単量体(b2)としては、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル又はアルケニル(メタ)アクリル酸エステル、炭素数2～6のヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを用いることができる。ここで、上の一般式(B2)中の R^5 としては、炭素数1～4のものが、得られる重合体の水への溶解性が良い点で特に好ましいが、直鎖、分岐鎖の形態については特に限定されるものではない。

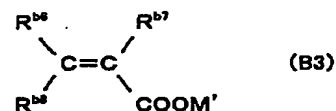
【0046】また単量体(b2)としてはさらに、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル又はアルケニルのマレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステル、又はシトラコン酸エステルを使用することもできる。なお、エステルはモノ又はジエステルのいずれでもよく、モノエステルが好ましい。

【0047】本発明における共重合体(B)を構成する単量体(b1)単位及び単量体(b2)単位の割合は、単量体(b1)0.1～50モル%及び単量体(b2)50～99.9モル%の範囲が流動保持性に優れ、特に単量体(b1)1～40モル%及び単量体(b2)60～99モル%の範囲においては流動性の低下が殆どなく、流動保持性に極めて優れる。上記の範囲以外では流動保持性が低下傾向となる。

【0048】また本発明の共重合体(B)はさらに、構造単位として単量体(b3)から誘導される単位を有することができる。この単量体(b3)は、エチレン性不飽和モノカルボン酸若しくはその塩、又はエチレン性不飽和ジカルボン酸、その酸無水物、若しくはそれらの塩であり、例えば次の一般式で記述することができる。

20 【0049】

【化9】



【0050】(式中、

M': 水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

30 $R^{b6} \sim R^{b8}$: 水素原子、メチル基又は $(CH_2)_n$ 、COOM'、但しM'はM'と同じ

n2: 0又は1)

こうした単量体(b3)としては、モノカルボン酸単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩を使用できる。また不飽和ジカルボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩を使用できる。その他含有してもよい単量体としては、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル等が一例として挙げられる。

【0051】単量体(b3)を含有する場合、本発明における共重合体(B)を構成する単量体(b1)単位、単量体(b2)単位及び単量体(b3)単位の割合は、単量体(b1)0.1～50モル%、単量体(b2)50～90モル%及び単量体(b3)0.1～50モル%の範囲が流動保持性に優れ、特に単量体(b1)5～40モル%、単量体(b2)50～90モル%及び単量体(b3)5～40モル%の範囲においては流動性の低下が殆どなく、

50 かつ初期流動性と流動保持性のバランスがよく、その結

果コンクリートに対する混和剤の使用量が低減できる点で極めて優れる。

【0052】本発明における共重合体(B)は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭62-119147号公報、特開昭62-78137号公報等に記載された溶液重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒(例えば共重合体混合物(A)で例示したもの)中で、上記単量体(b1)及び(b2)又は(b1)、(b2)及び(b3)を上記の割合で組み合わせて重合させることにより製造される。また、重合開始剤、促進剤、連鎖移動剤を併用することもできる。また、このようにして得られた共重合体をアルカリで一部又は完全中和した塩も本発明の共重合体(B)に含まれる。

【0053】本発明における共重合体(B)の重量平均分子量(測定方法は共重合体混合物(A)と同じ)は、8,000~1,000,000の範囲が良く、10,000~300,000がより好ましい。この範囲で流動付与性と流動保持性が良好となる。

【0054】また、本発明における共重合体(B)は、本発明の効果を損なわない範囲内、例えば0~20重量%で、他の共重合可能な単量体を用いて製造してもよい。こうした単量体としては例えば、アクリロニトリル、メタリルスルホン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0055】〔セメント分散剤〕本発明のセメント分散剤は、共重合体混合物(A)と共重合体(B)の合計で、セメントに対して0.02~2.0重量%(固形分として)、更に0.02~1.0重量%、特に0.1~0.5重量%の比率で使用されるのが好ましい。

【0056】また、本発明のセメント分散剤において、上記共重合体混合物(A)と共重合体(B)の固形分重量比は、(A)/(B)=1/99~99/1、更に10/90~90/10、特に50/50~90/10が好ましい。

【0057】共重合体混合物(A)と共重合体(B)は、コンクリートに対し、予め両者を混合してから添加しても、別々に添加してもよく、先に混練水で稀釈してから添加してもよい。

【0058】本発明のセメント分散剤には、前記共重合体混合物(A)で示した単量体(A1)と単量体(A2)とをモル比を変化させずに共重合して得られた共重合体又は該共重合体をアルカリで一部又は完全中和した共重合体塩〔以下、両者を共重合体(C-1)という〕を併用することができる。共重合体(C-1)の製造に用いる単量体は前記単量体(A1)と単量体(B2)で例示したものが挙げられる。共重合体(C-1)は一般式(a1)中のnにより、性能が異なるため、共重合体混合物(A)と共重合体(B)の種類や配合量を考慮して、要求特性に適当なnを選定する。具体的には、

(1)一般式(a1)中のnが1以上50未満の単量体を用いた共重合体(C-1-i)

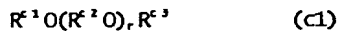
(2)一般式(a1)中のnが50以上110未満の単量体を用い

た共重合体(C-1-ii)

(3)一般式(a1)中のnが110以上300以下の単量体を用いた共重合体(C-1-iii)

が挙げられ、それぞれの性能や用途を考慮して共重合体混合物(A)と共重合体(B)と併用すればよい。

【0059】また、本発明のセメント分散剤には、下記の一般式(c1)で表される単量体の少なくとも1種(C')と、マレイン酸又はその塩もしくは無水物(C'')とを共重合させて得られる共重合体又は該共重合体をアルカリで一部又は完全中和した共重合体塩〔以下、両者を共重合体(C-2)という〕を併用してもよい。共重合体(C-2)の重量平均分子量は、300~300,000が好ましく、5000~100,000がより好ましい。この分子量は共重合体混合物(A)と同様に測定される。共重合体(C-2)は、マリアリムEKM60K、マリアリムAKM60F(共に日本油脂社)、スーパー200(電気化学社)等の商品名で市販されているものを使用することもできる。



(式中、

20 R^1 :炭素数2~5のアルケニル基、好ましくはビニル基、アリル基、メタリル基、より好ましくはアリル基

R^2 :炭素数2~3、好ましくは2のアルキレン基

R^3 :水素原子又は炭素数1~3のアルキル基、好ましくはメチル基

r:2~150、好ましくは2~90、より好ましくは10~60、更に好ましくは20~50の数を表す。)

【0060】これら共重合体(C-1)、(C-2)(以下、共重合体(C)という)の使用量は、共重合体混合物(A)と共重合体(B)の量を勘案して適宜決定すればよいが、共重合体混合物(A)の特長を主とする場合は、[(C)/(A)+(C)]×100が0超50未満(重量%)が好ましく、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。また、共重合体混合物(A)と共重合体(C)の相互の効果を勘案して[(A)/(A)+(C)]×100が0超50未満(重量%)の比率で用いることもでき、この場合、より好ましくは0超30未満(重量%)、より好ましくは0超20未満(重量%)である。

【0061】また、本発明のセメント分散剤には、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物(C-3)を併用してもよい(例えば特公昭63-37058号公報参照)。塩としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アミン、モノ、ジ、トリアルカノール(炭素数2~8)アミン等による塩を挙げることができる。市販品として、マイティ150V-2(花王(株)製)、SMF-PG(日産化学工業(株))、メルメントF-10(昭和電工(株)製)等がある。また、(C-3)と上記共重合体混合物(A)との重量比は、(A)/(C-3)=100/1~100/100が好ましく、100/5~100/50がより好ましく、100/5~100/30がより

好ましい。

【0062】また、増粘性に富む、上記以外の水溶性高分子(C-4)を併用することもできる。水溶性高分子としては、下記(C-4-1)～(C-4-8)から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

(C-4-1)非イオン性セルロースエーテル

(C-4-2)アクリル酸共重合体

(C-4-3)ポリアルキレングリコール

(C-4-4)醣酵により得られる多糖類

(C-4-5)キサンタンガム

(C-4-6)炭素数6～30の一価アルコール又は炭素数6～30の一価メルカプタン又は炭素数6～30のアルキルを有するアルキルフェノール又は炭素数6～30のアミン又は炭素数6～30のカルボン酸に、アルキレンオキサイドを平均10～1000モル付加したアルキレンオキサイド誘導体
(C-4-7)炭素数6～30の一価アルコール又は炭素数6～30の一価メルカプタン又は炭素数6～30のアルキルを有するアルキルフェノールに、アルキレンオキサイドを平均10～1000モル付加したアルキレンオキサイド誘導体と、エポキシ基を1個以上有する化合物との反応生成物
(C-4-8)多糖類又はそのアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基(P)と、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基及び硫酸エステル基並びにこれらの塩からなる群から選ばれる一種以上の基を部分構造として有するイオン性親水性基(Q)で置換されてなる多糖誘導体。

【0063】水溶性高分子(C-4)と共重合体混合物(A)の重量比は、上記(C-4-1)、(C-4-2)、(C-4-4)、(C-4-6)、(C-4-7)を用いる場合、両者の重量比は、 $(A)/(C-4)=100/0.02\sim100/1000$ が好ましく、 $100/0.2\sim100/1000$ がより好ましい。また、上記(C-4-3)を用いる場合、両者の重量比は、 $(A)/(C-4)=100/2\sim100/5000$ が好ましく、 $100/2\sim100/3000$ がより好ましい。また、上記(C-4-5)、(C-4-8)を用いる場合、両者の重量比は、 $(A)/(C-4)=100/0.02\sim100/100$ が好ましく、 $100/0.2\sim100/20$ がより好ましく、 $100/0.2\sim100/10$ が特に好ましい。

【0064】また、本発明のセメント分散剤には、オキシカルボン酸又はその塩、糖類及び糖アルコールからなる群から選ばれる一種以上の化合物(C-5)を配合することができる。(C-5)のうち、オキシカルボン酸は、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸及びクエン酸から選ばれる一種以上が好ましい。オキシカルボン酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩等の有機塩、無機塩が挙げられる。また、(C-5)のうち、糖類は、単糖類、オリゴ糖類及び多糖類から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。単糖類は、グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカ

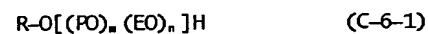
ロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖等が、オリゴ糖としては、二糖類、三糖類、デキストリン等が挙げられる。また、これら単糖類、オリゴ糖類を含む糖蜜類が挙げられる。また、(C-5)のうち、糖アルコールはソルビトールが好ましい。(C-5)としては、オキシカルボン酸又はその塩、糖類が好ましく、糖類が特に好ましい。コンクリート温度が30℃を超える過酷な条件では、サッカロース、グルコース等の単糖類、グルコン酸等のオキシカルボン酸又はその塩が好ましい。(C-5)と共重合体混合物(A)との重量比は、 $(A)/(C-5)=100/1\sim100/50$ が好ましく、 $100/3\sim100/40$ がより好ましく、 $100/3\sim100/30$ が更に好ましい。

【0065】また、本発明のセメント分散剤には、消泡剤(C-6)を併用することができる。(C-6)としては、シリコーン系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤、エーテル系消泡剤が好ましく、シリコーン系消泡剤ではジメチルポリシロキサンがより好ましく、脂肪酸エステル系消泡剤ではポリアルキレングリコール脂肪酸エステルがより好ましく、エーテル系消泡剤ではポリアルキレングリコールエーテルがより好ましい。

【0066】シリコーン系消泡剤は水と相溶性のある乳化タイプのものが好ましく、そのような乳化タイプのものとしては、KM-70、KM-73A(何れも信越シリコン社)、TSAシリーズ(ジーイー東芝シリコン(株))、FSアンチフォームシリーズ(ダウコーニングアジア社)、アンチフォームE-20(花王(株))等の市販品が挙げられる。

【0067】脂肪酸エステル系消泡剤としては、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステルを主成分とするものとしてレオゾールTWL120(花王社)、ニコフィックス、フォームレックス(何れも日華化学社)等が挙げられる。

【0068】エーテル系消泡剤としては、下記の一般式(C-6-1)で表されるポリアルキレングリコールエーテルが挙げられる。



〔式中、Rは水素原子、炭素数6～24のアルキル基もしくはアルケニル基、又はアリール基である。POはオキシプロピレン基、EQはオキシエチレン基、m、nはそれぞれ独立して0～50の数である。なお、POとEQの配列はランダムでもブロックでも何れでも良い。〕。

【0069】一般式(C-6-1)において、Rは水素原子又は炭素数6～18のアルキル基が好ましい。ポリアルキレングリコールエーテル系の消泡剤としては、消泡剤No.8(ポリオキシプロピレン(平均付加モル数3)ラウリルエーテル、花王社)、消泡剤No.11(ポリオキシプロピレン(平均付加モル数3)ポリオキシエチレン(平均付加モル数1)ラウリルエーテル、花王社)、SNデフォーマー15-P、フォーマスターPC(何れもサンプロコ社)、アデカブルロニックシリーズ(旭電化工業社)等の市販

品が挙げられる。

【0070】消泡剤(C-6)は、共重合体混合物(A)との合計で、セメントに対して0.02~2.0重量% (固形分として)、更に0.02~1.0重量%、特に0.1~0.5重量%の比率で使用されるのが好ましい。また、本発明のセメント分散剤において、上記共重合体混合物(A)と消泡剤(C-6)の固形分重量比は、 $(A)/(C-6)=100/0.01\sim100/5$ 、更に $100/0.1\sim100/1$ が好ましい。

【0071】本発明のセメント分散剤は、その他の添加剤(材)を含有することもできる。例えば、樹脂石鹸、飽和もしくは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸(塩)、アルカンスルホネート、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル(塩)、ポリオキシアルキレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル(塩)、蛋白質材料、アルケニルコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等のAE剤；遅延剤；起泡剤；増粘剤；珪砂；AE減水剤；塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、沃化カルシウム等の可溶性カルシウム塩、塩化

鉄、塩化マグネシウム等の塩化物等、硫酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸塩、チオ硫酸塩、蟻酸(塩)、アルカノールアミン等の早強剤又は促進剤；発泡剤；樹脂酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコーン、パラフィン、アスファルト、ワックス等の防水剤；高炉スラグ；流動化剤；防泡剤；フライアッシュ；高性能減水剤；シリカヒューム；亜硝酸塩、磷酸塩、酸化亜鉛等の防錆剤；水溶性高分子；(メタ)アクリル酸アルキル等の高分子エマルジョンが挙げられる。

10 【0072】本発明のセメント分散剤は、生コンクリート、コンクリート振動製品分野の外、セルフレベリング用、耐火物用、プラスター用、石膏スラリー用、軽量又は重量コンクリート用、AE用、補修用、プレバックド用、トレーミー用、グラウト用、寒中用等の種々のコンクリートの何れの分野においても有用である。

【0073】

【実施例】<共重合体混合物(A)>表1に示す共重合体混合物を製造した。その際、単量体(A1)と(A2)のモル比(A1)/(A2)を反応途中において変化させた。

20 【0074】

【表1】

[0075]

【表2】

| 共重合体 混合物 | 単量体(A1) | | 単量体 (A2) | 滴下時間 (分) | (A1)/(A2) モル比 ^{*1} | (A1'')/(A1''')/(A2) 重量比 | 単量体混合物 滴下分率 (重量%) | (A2) 平均重量比 ^{*2} |
|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | (A1') | (A1'') | | | | | | |
| A-I | MPEGMM(9) | — | MAA | 0~15 | 0.43 | 71.2/0/28.8 | 16.7 | 22.0 |
| | MPEGMM(9) | — | MAA | 15~90 | 0.87 | 79.4/0/20.6 | 83.3 | |
| A-II | MPEGMM(75) | — | MAA | 0~50 | 0.33 | 92.9/0/7.1 | 55.6 | 9.5 |
| | MPEGMM(75) | — | MAA | 50~90 | 0.18 | 87.5/0/12.5 | 44.4 | |
| A-III | MPEGMM(120) | — | MAA | 0~45 | 0.11 | 87.4/0/12.6 | 50.0 | 9.3 |
| | MPEGMM(120) | — | MAA | 45~90 | 0.25 | 94.0/0/6.0 | 50.0 | |
| A-IV | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 0~55 | 0.36 | 55.0/28.8/16.2 | 81.1 | 13.9 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 55~75 | 0.59 | 55.0/33.7/11.3 | 22.2 | |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 75~90 | 0.83 | 55.0/38.3/8.7 | 16.7 | |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 0~55 | 0.37 | 60.0/25.6/14.4 | 61.1 | |
| A-V | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 55~75 | 0.61 | 60.0/28.9/10.1 | 22.2 | 12.3 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 75~90 | 0.85 | 60.0/32.3/7.7 | 16.7 | |
| A-VI | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 0~45 | 1.13 | 55.0/38.4/6.6 | 50.0 | 7.3 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 45~90 | 0.93 | 55.0/37.1/7.9 | 50.0 | |

* 1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比(以下同様)

* 2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比(以下同様)

| 共重合体 混合物 | 単量体(A1) | | 単量体 (A2) | 滴下時間 (分) | (A1)/(A2) モル比 | (A1)/(A1')/(A2) 重量比 | 単量体混合物 滴下分率 (重量%) | (A2) 平均重量比 |
|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|------------------|------------------------|-------------------------|---------------|
| | (A1') | (A1'') | | | | | | |
| A-I-Na | MPEGMM(9) | — | MAA | 0~15 | 0.43 | 71.2/0/28.8 | 16.7 | 22.0 |
| | MPEGMM(9) | — | MAA | 15~90 | 0.67 | 79.4/0/20.6 | 83.3 | |
| A-II-Na | MPEGMM(75) | — | MAA | 0~50 | 0.33 | 92.9/0/7.1 | 55.6 | 9.5 |
| | MPEGMM(75) | — | MAA | 50~90 | 0.18 | 87.5/0/12.5 | 44.4 | |
| A-III-Na | MPEGMM(120) | — | MAA | 0~45 | 0.11 | 87.4/0/12.6 | 50.0 | 9.3 |
| | MPEGMM(120) | — | MAA | 45~90 | 0.25 | 94.0/0/6.0 | 50.0 | |
| A-IV-Na | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 0~55 | 0.36 | 55.0/28.8/16.2 | 61.1 | 13.9 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 55~75 | 0.59 | 55.0/33.7/11.3 | 22.2 | |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 75~90 | 0.83 | 55.0/38.3/8.7 | 16.7 | |
| A-V-Na | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 0~55 | 0.37 | 60.0/25.6/14.4 | 61.1 | 12.3 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 55~75 | 0.61 | 60.0/28.9/10.1 | 22.2 | |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 75~90 | 0.85 | 60.0/32.3/7.7 | 16.7 | |
| A-VI-Na | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 0~45 | 1.13 | 55.0/38.4/8.6 | 50.0 | 7.3 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM(9) | MAA | 45~90 | 0.93 | 55.0/37.1/7.9 | 50.0 | |

【0076】(注)表1及び表2中、MPEGMMは、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートの略であり、()内の数字はEO平均付加モル数である(以下同様)。また、MAAはメタクリル酸である。また、表2中、「-Na」はナトリウム塩であることを意味する。なお、表1、2中の共重合体混合物は以下の製造例に準じて製造した。

【0077】<製造例1：共重合体混合物A-IV及びA-IV-Naの製造>ガラス製反応容器に水329.9重量部を仕込み、窒素置換後、窒素雰囲気下で78℃まで昇温した。次に、MPEGMM(120)の60%水溶液216.4重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液75.5重量部、メタクリル酸38.3重量部の混

合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液27.7重量部と5%-2-メルカプトエタノール水溶液30.8重量部とを55分で滴下し、MPEGMM(120)の60%水溶液78.7重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液32.1重量部、メタクリル酸9.7重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液8.2重量部と5%-2-メルカプトエタノール水溶液9.2重量部とを20分で滴下し、更にMPEGMM(120)の60%水溶液59.0重量部、MPEGMM(9)の90%水溶液26.0重量部、メタクリル酸5.6重量部の混合液と5%過硫酸アンモニウム水溶液5.4重量部と5%-2-メルカプトエタノール水溶液6.0重量部とを15分で滴下した。滴下時間ごとのモル比(A1)/(A2)を表2に示す。滴下終了後、60分間78℃で熟成させ

21

た後、5%過硫酸アンモニウム水溶液20.7重量部を5分で添加した。更に120分間78°Cで熟成し、表1に示す共重合体混合物A-IVを得た。さらに、48%水酸化ナトリウム水溶液20.8重量部を加えて、表2に示す共重合体混合物A-IV-Naを得た。この共重合体混合物A-IV-Naの5重量%水溶液のpH(20°C)は5.9であった。なお、表1及び表2において、(A1)/(A2)のモル比を2回変化させた共重合体混合物A-V、A-V-Naは、この製造例1に準じて製造した。

【0078】<製造例2：共重合体混合物A-I及びA-I 10
-Naの製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水423重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で70°Cまで昇温した後、MPEGMM(9)を44.9重量部、メタクリル酸18.2重量部を混合した滴下用単量体液(1)と5%-2-メルカプトエタノール酸水溶液14.2重量部と5%過硫酸アンモニウム水溶液13.8重量部の3液を同時に15分間で滴下し、次いで、MPEGMM(9)を250.5重量部、

22

メタクリル酸65.2重量部を混合した滴下用単量体液

(2)と5%-2-メルカプトエタノール酸水溶液59.2重量部と5%過硫酸アンモニウム水溶液57.6重量部の3液を75分間で滴下し合計90分間で滴下を終了させた。滴下終了後、同温で1時間熟成し5%過硫酸アンモニウム水溶液21.4重量部を10分かけて滴下した後、70°Cで2時間熟成させ重合反応を完結させ、表1に示す共重合体混合物A-Iを得た。さらに、48%水酸化ナトリウム水溶液57重量部を加えて中和し、表2に示す共重合体混合物A-I-Naを得た。この共重合体混合物A-I-Naの5重量%水溶液のpHは6.0(20°C)であった。なお、表1及び表2において、(A1)/(A2)のモル比を1回変化させた共重合体混合物A-II、A-III、A-VI、A-II-Na、A-III-Na、A-VI-Naは、この製造例2に準じて製造した。

【0079】<共重合体(B)>表3に示す単量体を用いて共重合体(B)を製造した。

【0080】

【表3】

| 共重合体 | 単量体(b1) | | 単量体(b2) | | 単量体(b3) | |
|----------|-----------------------|------|-----------|------|---------|------|
| | 種類 | モル比 | 種類 | モル比 | 種類 | モル比 |
| B-I | MPEGMM (185) | 0.10 | アクリル酸メチル | 0.80 | メタクリル酸 | 0.10 |
| B-II | M(E/P)MA | 0.10 | メタクリル酸メチル | 0.70 | アクリル酸 | 0.20 |
| B-III | MPEGMM(120) | 0.25 | アクリル酸メチル | 0.55 | メタクリル酸 | 0.20 |
| B-IV | MPEGMM (28) | 0.20 | アクリル酸エチル | 0.60 | メタクリル酸 | 0.20 |
| B-V | MPEGMM (90) | 0.15 | マレイン酸エチル | 0.75 | メタクリル酸 | 0.10 |
| B-VI | MPEGMM(120) | 0.10 | アクリル酸メチル | 0.70 | メタクリル酸 | 0.20 |
| B-I-Na | B-I のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-II-Na | B-II のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-III-Na | B-III のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-IV-Na | B-IV のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-V-Na | B-V のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-VI-Na | B-VI のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |

* B-I ~ B-VIは、特開平10-81459号の製造例に準じて製造した。

【0081】(注)表3中、M(E/P)MAは、メトキシポリエチレンポリプロピレン(ランダム付加物)グリコールモノメタクリレート(EO平均付加モル数125、PO平均付加モル数15)の略である。

【0082】<共重合体(C)>表4に示す共重合体を製

造した。その際、単量体(C1)と(C2)の重量比は一定とした。

【0083】

【表4】

| 共重合体 | 単量体(C1) | 単量体(C2) | (C2)重量比*1 |
|----------|---|---------|-----------|
| C-I | MPEGMM (9) | マクリル酸 | 22.0 |
| C-II | MPEGMM (75) | マクリル酸 | 9.2 |
| C-III | MPEGMM (120) | マクリル酸 | 12.6 |
| C-IV | MPEGMM (120) | マクリル酸 | 6.0 |
| C-V | MPEGMM (120) | マクリル酸 | 2.9 |
| C-VI | AE | 無水マレイン酸 | 12.7 |
| C-VII | マイティ150V-2 (メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、花王(株)) | | |
| C-I-Na | C-Iのナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-II-Na | C-IIのナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-III-Na | C-IIIのナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-V-Na | C-Vのナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-VI-Na | C-VIのナトリウム塩(中和度70%) | | |

*1: (C2)/[(C1)+(C2)]の重量比

【0084】(注)表4中、AEはメトキシポリエチレングリコール(n=32)モノアリルエーテルの略である。

【0085】<コンクリート試験条件>

(1) 材料

W=水道水

C=普通ポルトランドセメント(比重=3.16)

LS=石灰石微粉末(比重=2.70、ブレン値=5200)

細骨材=関東君津産(比重=2.63)

粗骨材=茨城産砕骨(比重=2.62)

* W/C = (Wの単位重量/Cの単位重量) × 100%

s/a = [細骨材容積 / (細骨材容積 + 粗骨材容積)] × 100%

(2) 配合

上記材料により調製したコンクリートの配合を表5に示す。

【0086】

【表5】

*

| | W/(C+LS) (重量%) | s/a (体積%) | W (kg/m ³) | C (kg/m ³) | LS (kg/m ³) |
|-------|-------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 配合 I | 43.2 | 48.0 | 160 | 370 | 0 |
| 配合 II | 30.0 | 48.0 | 165 | 400 | 150 |

【0087】(3) 性能評価

配合Iについては、コンクリート30リットル分の材料と分散剤等を、傾胴ミキサーに投入し、25rpmで3分間混練し、排出直後の以下の性能を評価した。また、配合IIについては、コンクリート30リットル分の材料と分散剤等を、パン型ミキサーに投入し、90秒間混練し、排出直後の以下の性能を評価した。結果を表6～10に示す。表6、7、8は表5のコンクリート配合Iに対して、表9、10は表5のコンクリート配合IIに対して実施した結果であり、表6、7、9、10は室温20℃（コンクリート温度22℃）で、表8は室温30℃（コンクリート温度33℃）で実施した。

【0088】<3-1：配合Iによる評価>

(3-1-1) 添加率

初期スランプ値（JIS-A1101）が 21 ± 1 cmになるのに要する共重合体混合物(A)と共重合体(B)と共重合体(C)の固形分の総粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

【0089】(3-1-2) 保持性

初期スランプ値を測定した残りのコンクリートを、4 rpmで所定時間回転させ、120分後のスランプ値を測定した。120分後のスランプ値の、初期スランプ値に対する百分率を保持性とした。数値が大きい程、分散保持性が良い。

【0090】(3-1-3) 凝結時間

JIS-A6204付属書1の方法で測定した。

【0091】<3-2：配合IIによる評価>

(3-2-1) 添加率

スランプフロー値 650 ± 10 mm〔高流動コンクリート施工指針（コンクリートライブラリー93）〕となるのに要する共重合体混合物(A)と共重合体(B)と共重合体(C)の固形分の総粉体に対する添加率を測定する。数値が小さい程、分散性が良い。

【0092】(3-2-2) 保持性

初期スランプフロー値を測定した残りのコンクリートを静置し、120分後のスランプフロー値を測定する。120分後のスランプフロー値の、初期スランプフロー値に対する百分率を保持性とした。数値が大きい程、分散保持性が良い。

(3-2-3) 粘性

スランプフロー値 650 ± 10 mm〔高流動コンクリート施工指針（コンクリートライブラリー93）〕のコンクリートから目開き5 mmの篩で粗骨材を分離して得たモルタルを、ステンレス鋼（SUS304）を加工して作製した図1の形状の装置に、下部排出開口を閉じた状態で充填し上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間（流下時間）を測定し、これを粘性の評価に用いた。流下時間が大きいほどコンクリートの粘性が高く、材料分離抵抗性が強い。

【0093】

【表6】

| | 共重合体混合物(A) | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 凝結時間(時-分) | |
|-----|------------|------------------|-----|-----------------|---------|-------|-----------------|-----|--------|-----|----------------------------|------------|-----------|------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | 始発 | 凝結 |
| 比較例 | 1-1 | - | - | - | - | - | C-IV (Y=6.0) | 100 | - | - | 0.22 | 5 | 4-20 | 6-15 |
| | 1-2 | - | - | - | - | - | C-I (Y=22.0) | 100 | - | - | 0.26 | 5 | 7-40 | 9-30 |
| | 1-3 | A-V (X=12.3) | 100 | - | - | - | - | - | - | - | 0.22 | 5 | 4-30 | 6-20 |
| | 1-4 | - | - | - | - | B-V | 100 | - | - | - | 0.35 | 75 | 5-50 | 7-40 |
| | 1-5 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | - | C-V (Y=2.9) | 20 | - | - | 0.26 | 66 | 4-05 | 6-05 |
| | 1-6 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | - | C-VII | 20 | - | - | 0.30 | 50 | 5-10 | 6-50 |
| | 1-7 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | - | - | - | サッカロース | 20 | 0.29 | 75 | 6-05 | 7-55 |
| 実施例 | 1-1 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | B-I | 20 | - | - | - | 0.22 | 80 | 4-15 | 6-20 |
| | 1-2 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | B-IV | 20 | - | - | - | 0.22 | 75 | 4-20 | 6-30 |
| | 1-3 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-III | 20 | - | - | - | 0.22 | 87 | 4-20 | 6-20 |
| | 1-4 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-II | 20 | - | - | - | 0.22 | 83 | 4-45 | 6-45 |
| | 1-5 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-V | 20 | - | - | - | 0.24 | 80 | 4-50 | 6-55 |
| | 1-6 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 20 | - | - | - | 0.22 | 80 | 4-35 | 6-30 |

【0094】表中、Xは、共重合体混合物(A)の製造の際の全単量体に対する単量体(A2)の平均重量比、Yは、共重合体(C)の製造の際の全単量体に対する単量体(C2)の

平均重量比である(以下同様)。

40 【0095】

【表7】

| | 共重合体混合物(A) | | | | 共重合体(B) | | (A)+(B) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 凝結時間(時-分) | |
|------|---------------------|-----|--------------------|-----|----------|-----|------------------------|------------|-----------|------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | 始発 | 終結 |
| 1-7 | A-V-Na (X=12.3) | 80 | — | — | B-I-Na | 20 | 0.22 | 82 | 4-15 | 6-25 |
| 1-8 | A-V-Na (X=12.3) | 80 | — | — | B-IV-Na | 20 | 0.22 | 74 | 4-20 | 6-30 |
| 1-9 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-III-Na | 20 | 0.22 | 76 | 4-20 | 6-15 |
| 1-10 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-II-Na | 20 | 0.22 | 85 | 4-50 | 6-50 |
| 1-11 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-V-Na | 20 | 0.24 | 89 | 4-50 | 6-55 |
| 1-12 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 20 | 0.22 | 88 | 4-30 | 6-35 |

実施例

| | 共重合体混合物(A) | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 凝結時間(時-分) | |
|-----|------------|---------------------|----|--------------------|---------|---------|---------|---------------------|-----|--------|----------------------------|------------|-----------|------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | 始発 | 終結 |
| 比較例 | 2-1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.32 | 80 | 4-55 | 6-40 |
| 実施例 | 2-1 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | C-V (Y=2.9) | 10 | - | 0.24 | 90 | 4-15 | 6-05 |
| | 2-2 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | C-VII | 10 | - | 0.26 | 83 | 4-35 | 6-25 |
| | 2-3 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | C-VI (Y=12.7) | 10 | - | 0.24 | 88 | 4-25 | 6-25 |
| | 2-4 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | - | - | γ-カド-λ | 0.26 | 83 | 4-45 | 6-30 |
| | 2-5 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-V-Na (Y=2.9) | 10 | - | 0.24 | 90 | 4-20 | 6-10 |
| | 2-6 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-VII | 10 | - | 0.26 | 85 | 4-30 | 6-25 |
| | 2-7 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-VI (Y=12.7) | 10 | - | 0.24 | 86 | 4-20 | 6-25 |
| | 2-8 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | - | - | γ-カド-λ | 0.26 | 94 | 4-45 | 6-35 |
| | 2-9 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI-Na (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-VI-Na (Y=12.7) | 10 | - | 0.24 | 88 | 4-30 | 6-25 |

【0097】表8では、消泡剤（フォームレックス79 40 重量%を添加した。
7、脂肪酸エステル系、日華化学社）を、共重合体混合
物(A)、共重合体(B)、共重合体(C)の固形分総重量の0.5

【0098】
【表9】

| | 共重合体混合物(A) | | | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 粘性 (秒) |
|-----|------------------|-----|------------------|-------|-----------------|-----|---------|-----|-------------------|-----|-------------|------|----------------------------|------------|-----------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | |
| 3-1 | A-III (X=9.3) | 45 | — | — | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 15 | C-I (Y=22.0) | 10 | — | — | 0.24 | 90 | 14.2 |
| 3-2 | — | — | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 20 | B-VI | 20 | C-II (Y=9.2) | 10 | — | — | 0.21 | 94 | 14.0 |
| 3-3 | A-I (X=22.0) | 10 | A-IV (X=13.9) | 35 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 10 | C-III (Y=12.6) | 5 | 水溶性 高分子A | 10 | 0.22 | 90 | 15.6 |
| 3-4 | A-II (X=9.5) | 10 | A-IV (X=13.9) | 44.98 | A-VI (X=7.3) | 35 | B-VI | 10 | — | — | 水溶性 高分子B | 0.01 | 0.23 | 92 | 18.0 |
| 3-5 | A-I (X=22.0) | 15 | A-IV (X=13.9) | 39 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 10 | C-III (Y=12.6) | 5 | 水溶性 高分子C | 1.00 | 0.23 | 90 | 16.9 |
| 3-6 | A-II (X=9.5) | 10 | A-IV (X=13.9) | 44.5 | A-VI (X=7.3) | 35 | B-VI | 10 | — | — | 水溶性 高分子D | 0.50 | 0.23 | 90 | 16.3 |

実施例

[0099]

[表10]

| | 共重合体混合物(A) | | | | | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 粘性 (秒) |
|------|---------------------|-----|---------------------|-------|--------------------|-----|---------|-----|----------------------|-----|---------|-----|-------------|------|----------------------------|------------|-----------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 0.24 | 92 | 14.4 |
| | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | | | |
| 3-7 | A-III-Na (X=9.3) | 45 | - | - | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 15 | C-I-Na (Y=22.0) | 10 | - | - | - | - | 0.24 | 92 | 14.4 |
| 3-8 | - | - | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 20 | B-VI-Na | 20 | C-II-Na (Y=9.2) | 10 | - | - | - | - | 0.21 | 93 | 13.7 |
| 3-9 | A-I-Na (X=22.0) | 10 | A-IV-Na (X=13.9) | 35 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 10 | C-III-Na (Y=12.6) | 5 | - | - | 水溶性 高分子A | 10 | 0.22 | 91 | 15.9 |
| 3-10 | A-II-Na (X=9.5) | 10 | A-IV-Na (X=13.9) | 44.99 | A-VI-Na (X=7.3) | 35 | B-VI-Na | 10 | - | - | - | - | 水溶性 高分子B | 0.01 | 0.23 | 92 | 18.7 |
| 3-11 | A-I-Na (X=22.0) | 15 | A-IV-Na (X=13.9) | 39 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 10 | C-III-Na (Y=12.6) | 5 | - | - | 水溶性 高分子C | 1.00 | 0.23 | 81 | 17.2 |
| 3-12 | A-II-Na (X=9.5) | 10 | A-IV-Na (X=13.9) | 44.5 | A-VI-Na (X=7.3) | 35 | B-VI-Na | 10 | - | - | - | - | 水溶性 高分子D | 0.50 | 0.23 | 90 | 15.9 |
| 実施例 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

【0100】表9、10では、消泡剤（フォームレックス797、脂肪酸エステル系、日華化学社）を、共重合体混合物(A)、共重合体(B)、共重合体(C)の固形分総重量の0.5重量%を添加した。また、水溶性高分子A～Dは以下の化合物である。

- ・水溶性高分子A：ポリエチレングリコール（重量平均分子量20000）
- ・水溶性高分子B：オクタデシル（置換度0.0032）-3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル（置換度0.332）-ヒドロキシエチルセルロース
- ・水溶性高分子C：オレイルアルコールのEO平均200モル付加物

・水溶性高分子D：オレイルアルコールのEO平均200モル付加物と、ビニルシクロヘキセンジエポキシドとの反応生成物（特開平8-73250号の製造例12の水溶性高分子No.12）。

【0101】（結果）比較例1-1～1-4から、従来のセメント分散剤単独では長時間にわたる分散保持性が不十分であり、また比較例1-5～1-7から、共重合体混合物(A)に従来の分散保持力強化型の成分を配合しても長時間にわたる分散保持性が不足することや凝結遅延が大きいことがわかる。

【0102】実施例1-1～1-12から、共重合体混合物(A)と共重合体(B)とを併用すると、凝結遅延を小さく抑制

し、かつ十分な分散保持特性を確保できることがわかる。更に、実施例1-3~1-6、1-9~1-12から、単量体(A2)の平均重量比の異なる共重合体混合物(A)を併用することにより、分散保持特性が更に安定になることがわかる。

【0103】比較例2-1から、高温下では、従来のセメント分散剤と共重合体(B)を併用しても分散性が悪化し、分散保持性も不十分であることがわかる。

【0104】実施例2-1~2-9から、共重合体混合物(A)と共重合体(B)とを併用すると、高温下においても室温時の分散保持性を低下させることなく、良好な凝結遅延抑制効果が得られることがわかる。更に、共重合体(C)による分散保持付与効果も良好に発現する。

*

*【0105】実施例3-1~3-12から、本発明のセメント分散剤を高流動コンクリートに適用することにより、長時間の分散保持性を必要とする生コン用途でも良好なフレッシュ状態を確保できることがわかる。また、更に水溶性高分子を併用することで、混練から長時間経過後もそれぞれの増粘力に応じて所望の材料分離抵抗性を得ることができることがわかる。

【図面の簡単な説明】

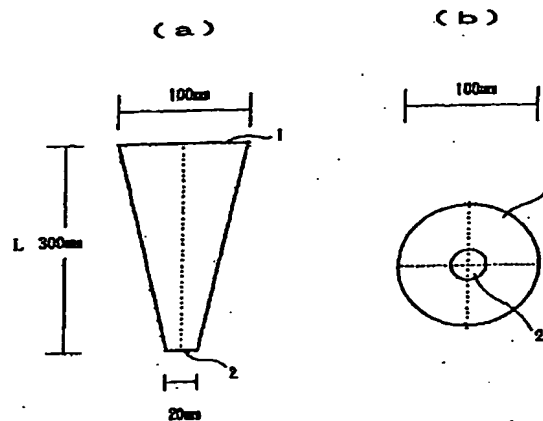
【図1】実施例で流下時間の測定に用いた装置を示す概略図

【符号の説明】

1…上部投入開口

2…下部排出開口

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 F 220/04

C 0 8 F 220/04

220/26

220/26

290/06

290/06

// C 0 4 B 103:32

C 0 4 B 103:32

F ターム (参考) 4J027 AC02 AC06 AC07 BA04 BA06

4J100 AJ01Q AJ02Q AJ08Q AJ09Q

AK07Q AK08Q AK13Q AL08P

BA03P BA04P BA08P CA04

FA37

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179449

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F216/14
C08F220/04
C08F220/26
C08F290/06
// C04B103:32

(21)Application number : 2001-300901

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : SHIBA DAISUKE
SATO HARUYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000302160

Priority date : 02.10.2000

Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant capable of manifesting a stable dispersibility to a hydraulic composition under various production conditions and also capable of ensuring a slump retentively while suppressing hardening retardation.

SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer mixture obtained by copolymerizing a specified monomer (A1) such as ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative having a polyoxyalkylene group and a specified monomer (A2) such as (meth)acrylic acid and changing molar ratio (A1)/(A2) at least one time in mid-way of reaction or a copolymer mixture salt obtained by neutralizing the copolymer mixture with alkali and a copolymer having a unit derived from a specified ethylenically unsaturated monomer (b1) and a unit derived from an ethylenically unsaturated monocarboxylic acid or dicarboxylic acid ester series monomer (b2) as a structural unit or a copolymer salt obtained by neutralizing the copolymer with alkali.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

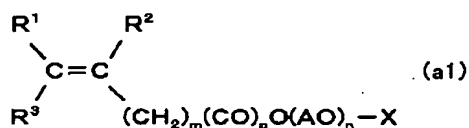
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

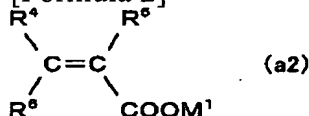
[Claim 1] Carry out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and it is obtained. And below copolymer mixture salt [that neutralized with alkali the copolymer mixture or this copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least]] called copolymer mixture (A) in both, and the unit guided from the ethylenic unsaturated monomer (b1) which has 2-300 mols of oxy-alkylene groups of carbon numbers 2-3, Below copolymer salt [that neutralized with alkali the copolymer or this copolymer which has the unit guided from ethylene nature partial saturation monochrome or the alkyl of dicarboxylic acid, the alkenyl, or a hydroxyalkyl ester monomer (b2) as a structural unit The cement dispersing agent containing] called a copolymer (B) in both.

[Formula 1]



(The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18.)

[Formula 2]



(The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) m1COOM2, and m(CH2) 1COOM2 may form COOM1 or other m(CH2)1COOM(s)2, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m1:0-2.

[Claim 2] The cement dispersing agent according to claim 1 whose solid content weight ratios of (A) and (B) are (A)/(B) = 1 / 99 - 99/1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

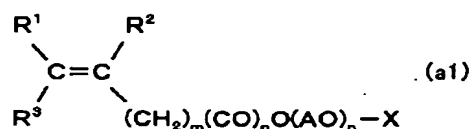
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]** This invention relates to a cement dispersing agent.**[0002]****[Description of the Prior Art]** As a cement dispersing agent, the copolymer (henceforth an acrylic-acid system) manufactured from the polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester system monomer and the acrylic-acid (meta) system monomer is known.**[0003]** In this kind of copolymer, it is changing the number of addition mols (it expressing with n hereafter) and monomer ratio of alkylene oxide (it is called Following AO), and it is indicated that it is possible to give the characteristic engine performance (JP,58-74552,A, JP,8-12396,A, JP,7-247150,A, etc.). however, if these be use independently, (1) combination conditions will cross variably, and the problem that where of it be difficult to secure the so-called slump holding power to be the freshly mixed concrete application which require time amount by restoration from the time of (2) kneading when versatility be very low, and required to maintain the fresh condition immediately after kneading till restoration (about 2 hours) arise to the actual concrete manufacture conditions change temperature in the large range through every year.**[0004]** Then, in order to extend versatility to (1), blending two or more sorts of different copolymers, and compensating a mutual fault mutually is proposed. For example, what mixed the copolymer with which n copolymerized the monomer of 100-300, and 1-30 is indicated by JP,9-40446,A. However, when the monomer weight ratio of the copolymer used together is approaching mutually, the breadth of versatility is small, and if what the monomer weight ratio left not much conversely is chosen, since the field with which a mutual fault is unsuppliable will be generated, the field where the engine performance is inadequate is generated. Moreover, although the technique which blends a retarder is known to (2), if only the retarder which can maintain this effectiveness is blended over the long duration of no less than 2 hours, the hardening delay with too much hydraulic constituent will be caused.**[0005]** Using a specific copolymer is indicated by JP,10-81549,A as what has improved such evil. Without producing hardening delay, this copolymer is effective, in order to secure slump holdout, but if this copolymer is used independently, even if early dispersibility runs short and it blends other high-range water reducing agents, early dispersibility and the versatility over the concrete manufacture conditions concerning the above (1) are inadequate.**[0006]****[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The technical problem of this invention is offering the cement dispersing agent which can secure slump holdout, discovering the dispersibility stabilized under various manufacture conditions to a hydraulic constituent, and controlling hardening delay.**[0007]****[Means for Solving the Problem]** This invention carries out copolymerization of at least one sort (A2) of a monomer expressed with at least one sort (A1) of a monomer expressed with the following general formula (a1), and the following general formula (a2), and is obtained. And below copolymer mixture salt [that neutralized with alkali the copolymer mixture or this copolymer mixture from which said monomer (A1) and mole-ratio (A1)/(A2) of (A2) are changing in the middle of the reaction once [at least]] called copolymer mixture (A) in both, and the unit guided from the ethylenic unsaturated monomer (b1) which has 2-300 mols of oxy-alkylene groups of carbon numbers 2-3, Below copolymer salt [that neutralized with alkali the copolymer or this copolymer which has the unit guided from ethylene nature partial saturation monochrome or the alkyl of dicarboxylic acid, the alkenyl, or a hydroxyalkyl ester monomer (b2) as a structural unit It is related with the cement dispersing agent containing] called a copolymer (B) in both.

[0008]

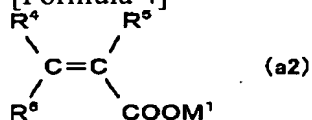
[Formula 3]



[0009] (The inside of a formula, the oxy-alkylene group of the number AO:carbon numbers 2-4 of R1, an R2:hydrogen atom, the number R3:hydrogen atom of methyl-group m:0-2, -COO(AO) nXp:0, or 1, or several X of oxy-styrene radical n:2-300: Express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18.)

[0010]

[Formula 4]



[0011] (The inside of a formula, R4-R6: It is a hydrogen atom, a methyl group, or (CH2) m1COOM2, and m (CH2)1COOM2 may form COOM1 or other m(CH2)1COOM(s)2, and an anhydride, and M1 and M2 of those radicals do not exist in that case.)

M1, M2: Express a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the number of permutation alkylammonium radical m1:0-2.

[0012]

[Embodiment of the Invention] [Copolymer mixture (A)] as a monomer (A1) expressed with the general formula (a1) used for manufacture of copolymer mixture (A) A methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, A methoxy polybutylene glycol, a methoxy polystyrene glycol, A piece end alkyl blockade polyalkylene glycol and acrylic acids (meta), such as an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, An esterification (half) object with a maleic acid, and a etherification object with allyl alcohol (meta), An acrylic acid, a maleic acid, the ethylene oxide (it is hereafter written as EO) to allyl alcohol (meta), and a propylene oxide (it is hereafter written as PO) addition product are used preferably, R3 has a desirable hydrogen atom, and, as for m, 0 is [p / 1] and (meta) desirable. It is the esterification object of alkoxy ** especially a methoxy polyethylene glycol, and an acrylic acid (meta) more preferably.

[0013] AO addition mol several n of the monomer (A1) expressed with a general formula (a1), when it becomes small, it is in the inclination for a cure rate, dispersibility, and viscosity to be reduced, and if n becomes large, these will tend to increase. Therefore, what is necessary is just to choose n in all as the target engine performance.

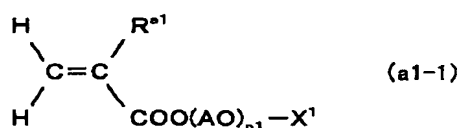
[0014] For example, when thinking the early-age-strength manifestation nature of concrete as important, it is desirable that it is $80 \leq n$ and they are [$100 \leq n$ and] $110 \leq n$ most preferably preferably [it is more desirable and] to $90 \leq n$ and a pan. moreover -- since dispersibility falls and the polymerization nature at the time of being manufacture also falls in $300 < n$ -- more -- desirable -- $n \leq 200$ -- further -- desirable -- $n \leq 150$ -- it is $n \leq 130$ especially preferably.

[0015] the case where viscous reduction of concrete is thought as important -- $2 \leq n \leq 100$ -- desirable -- more -- desirable -- $5 \leq n \leq 80$ -- further -- desirable -- $5 \leq n \leq 50$ -- it is $5 \leq n \leq 30$ most preferably.

[0016] When it is required to have early-age-strength manifestation nature and viscous reduction, it is desirable to copolymerize the big thing of n and a small thing, and it is desirable especially as a monomer (A1) to use together the monomer (A1-2) expressed with the monomer (A1-1) and the following general formula (a1-2) which are expressed with the following general formula (a1-1).

[0017]

[Formula 5]

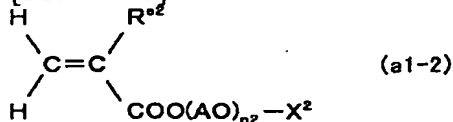


[0018] (the inside of a formula, a Ra1:hydrogen atom or the oxy-alkylene group of the methyl group

AO:carbon numbers 2-4, or an oxy-styrene radical -- desirable -- several X [of carbon numbers 2-3] of oxy-alkylene group n1:12-300 -- 1:hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 is expressed preferably.)

[0019]

[Formula 6]



[0020] A hydrogen atom or a methyl group AO: Ra2: the inside of a formula, the oxy-alkylene group or oxy-styrene radical of carbon numbers 2-4, preferably oxy-alkylene group [of carbon numbers 2-3] n the number of 2:2-290 (however, the relation of n1 in a general formula (a1-1) -- n1>n2 and (n1-n2) >=10 -- desirable -- >=30 -- it is >=50 still more preferably.)

X2: a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-18 -- express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-3 preferably. .

[0021] in this case, both average weight ratio -- desirable -- /(A1-1) (A1-2) =0.1-8 -- it is 0.2-2.5, and being in the range of 0.4-2 preferably especially more preferably. In addition, this average weight ratio is the average of the weight ratio of all the monomers used for a reaction.

[0022] moreover, reaction mole-ratio [of a monomer (A1-1), (A1-2), and (A2)] [(A1-1) + (A1-2)]/(A2) -- desirable -- this mole ratio before and behind change -- at least -- or [any] -- 0.02-4 -- it is 0.05-2.5, and being in the range of 0.1-2 preferably especially still more preferably. This mole ratio before and behind change is being in these range most preferably [both].

[0023] Under such conditions, it is desirable that it is $12 \leq n1 \leq 300$, $2 \leq n2 \leq 290$, and $n2+10 \leq n1$, and if it is $n2+50 \leq n1$ preferably [it is more desirable and] to $n2+30 \leq n1$ and a pan, both engine performance will be notably discovered. further -- desirable -- $80 \leq n1 \leq 300$ and $2 \leq n2 \leq 50$ -- more -- desirable -- $100 \leq n1 \leq 300$ and $2 \leq n2 \leq 30$ -- especially -- desirable -- $110 \leq n1 \leq 300$ and $2 \leq n2 \leq 10$ to n1 and n2.

[0024] moreover, as a monomer (A2) expressed with the general formula (a2) used for manufacture of copolymer mixture (A) Monocarboxylic acid system monomers, such as an acrylic acid and a crotonic acid, a maleic acid, (Meta) Dicarboxylic acid system monomers, such as an itaconic acid and a fumaric acid, these anhydrides, or a salt, For example, the monochrome by which an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and a hydroxyl group may be permuted, JI and trialkyl (carbon numbers 2-8) ammonium salt -- desirable -- more -- desirable -- an acrylic acid (meta), a maleic acid, and a maleic anhydride -- they are acrylic acids (meta) or these alkali-metal salts still more preferably.

[0025] Although copolymer mixture (A) makes the above-mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of /(A1) (A2) =0.02-4 and is obtained, these mole-ratio (A1)/(A2) is changing in the middle of the reaction once [at least] (A2). And it is desirable to use together the copolymer mixture (A-2) obtained by average weight ratio (XII) which is different from the average weight ratio (XI) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing copolymer mixture (A-1) among copolymer mixture (A) in this invention. Copolymer mixture (A-2) namely, the above-mentioned monomer (A1) (A2) It is the copolymer mixture which was made to react preferably by the mole ratio of the range of /(A1) (A2) =0.02-4, and was obtained. These mole-ratio (A1)/(A2) is changing in the middle of the reaction once [at least]. The average weight ratio (XII) of a monomer (A2) to all the monomers for manufacturing this copolymer mixture (A-2) differs from the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A-1). As for an average weight ratio, it is desirable that it is expressed with the total quantity of a monomer (A2) / [amount of all monomers] x100 (% of the weight), and is in the range of 1-30 (% of the weight), respectively. In addition, this average weight ratio may be called below "average weight (A2) ratio." moreover, this average weight ratio (XI) and (XII) -- at least 1.0 (% of the weight) -- it is still more desirable at least 2.0 (% of the weight) and to carry out 3.0 (% of the weight) differences at least especially. In addition, although the average weight ratio (XI) should just differ from (XII) in this invention even if the monomer (A1) used for manufacture differs from the class of (A2) with copolymer mixture (A-1), it is desirable to use the thing of a monomer (A1) and the class same as (A2) (A-2).

[0026] It is desirable that the average weight ratio (XI) of copolymer mixture (A-1) is 8 - 16 % of the weight further seven to 20% of the weight one to 30% of the weight especially in this invention. And if a combination system is assembled by using this copolymer mixture (A-1) as base resin, the good concrete

water reducing agent of the balance of each engine performance can be obtained.

[0027] In this invention, two or more copolymers obtained from two or more monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ as copolymer mixture (A-2), respectively can be used. It is desirable to use 1-3 copolymer mixture obtained from 1-3 monomer mixture with which average weight (A2) ratios differ, respectively from a practical field. When using one copolymer mixture as copolymer mixture (A-2) (i.e., when using two copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai) and (Aii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi) and (Xii), respectively, it is $5 \leq (Xi) < 8$ (% of the weight).

It is desirable that it is $8 \leq (Xii) \leq 16$. Moreover, when using two copolymer mixture as copolymer mixture (A-2) (i.e., when using three copolymer mixture by all), and they are set to copolymer mixture (Ai), (Aii), and (Aiii) for convenience and these (A2) average weight ratios are set to (Xi), (Xii), and (Xiii), respectively, it is $5 \leq (Xi) < 8$ (% of the weight).

$8 \leq (Xii) \leq 16$ (% of the weight)

$16 < (Xiii) \leq 30$ (% of the weight)

It comes out and a certain thing is desirable.

[0028] (A2) Good dispersibility and distributed holdout are discovered at W/C and concrete temperature of the large range that much copolymer mixture with which average weight ratios differ exists. The distributed holdout especially covering long duration becomes stability. Consequently, it becomes the cement dispersing agent which can respond also to fluctuation of W/C, or fluctuation of temperature enough.

[0029] the copolymer mixture (A-1) which the cement dispersing agent of this invention made the above-mentioned monomer (A1) react preferably by the mole ratio of the range of $(A1)/(A2) = 0.02-4$, and was obtained as above-mentioned, although copolymer mixture (A-2) is contained further preferably (A2) Also in any, these mole-ratio $(A1)/(A2)$ is changing in the middle of the reaction once [at least]. Any of an increment, reduction, and those combination are easy to be sufficient as change of this mole ratio. In this mole ratio, when [gradual] it is, and carrying out and making it change intermittently, especially the count of change has 1 - 5 desirable times 1 to 10 times. Moreover, although any of a linear change, an exponential change, and other change are sufficient when changing this mole ratio continuously, as for the degree of change, 0.2, further 0.0005 to 0.1, especially 0.001-0.05 are desirable from per [0.0001] minute. Moreover, this mole ratio has the desirable thing of mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) which it is in the range of 0.02-4 at least any they are, and it is desirable that especially both mole-ratio (A1)/before and behind change (A2) is in the range of 0.02-4. Moreover, although various modes have change of a mole ratio as described above, it is desirable at least 0.05 and that the difference of the maximum of this mole-ratio $(A1)/(A2)$ and the minimum value in all copolymerization reactions is especially in the range of 0.05-2.5 in any case.

[0030] Although the copolymer mixture (A) of this invention is obtained by the manufacture approach of having the process which $(A1)/(A2)$ mole ratio is changed once [at least], and carries out a polymerization Dropping of a monomer (A2) is started to dropping initiation and coincidence of the water solution of a monomer (A1), and, specifically, the approach which each mole ratio changes a dropping flow rate (a part for weight section/), and carries out predetermined time dropping so that it may become the predetermined range is mentioned to them. By this approach, as for the variation (difference of maximum and the minimum value) of a monomer $(A1)/(A2)$ mole ratio, 0.05-2.5 are desirable, and it is 0.1-2 more preferably. It is surmised that the copolymer mixture (A) obtained by changing a mole ratio even once like this approach in the middle of a reaction is the mixture of the copolymer of a large number with distribution of $(A1)/(A2)$ mole ratio larger than the copolymer which is made to react by the fixed $(A1)/(A2)$ mole ratio, and is obtained.

[0031] In addition, the thing of the AUW of a monomer for which a dropping flow rate is changed and is manufactured especially as mentioned above 50 to 100% 30% or more is desirable.

[0032] A polymerization reaction may be performed under existence of a solvent. As a solvent, ketones, such as ester; acetones [, such as aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate,], such as alicyclic hydrocarbon; n-hexanes [, such as an aromatic hydrocarbon; cyclohexane], such as lower alcohol; benzene, such as water, a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, toluene, and a xylene, and a methyl ethyl ketone, can be mentioned. Also in these, handling is easy and water and lower alcohol are desirable from the soluble point of a monomer and a polymer.

[0033] A polymerization initiator can be added in a copolymerization reaction. As a polymerization initiator, organic peroxide, an inorganic peroxide, a nitril system compound, an azo system compound, a diazo compound, a sulfinic-acid system compound, etc. can be mentioned. 0.05-50-mol% of the addition of a

polymerization initiator is desirable to the sum total of a monomer (A1), a monomer (A2), and other monomers.

[0034] A chain transfer agent can be added in a copolymerization reaction. As a chain transfer agent, a low-grade alkyl mercaptan and low-grade mercapto fatty acid, a thio glycerol, thiomalic acid, 2-mercaptoethanol, etc. can be mentioned. The reaction temperature of a copolymerization reaction has desirable 0-120 degrees C.

[0035] The obtained copolymer mixture can carry out deodorization processing if needed. Since an unpleasant smell tends to remain in a polymer when thiols, such as mercaptoethanol, are used especially as a chain transfer agent, it is desirable to carry out deodorization processing.

[0036] Although it is the copolymer mixture obtained by the above-mentioned manufacture approach and an acid type thing can be applied as a dispersant for cement also with an acid type, it is desirable to make it the form of a salt by neutralization by alkali from a viewpoint which controls hydrolysis of the ester by acidity. As this alkali, the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, JI, a trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, JI, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. (Meta) When using an acrylic-acid system polymer as a dispersant for cement, it is desirable a part or to carry out full neutralization. The copolymer mixture salt in this invention means a part or the thing of a salt which carried out full neutralization for this acid type copolymer mixture. In addition, the copolymer mixture obtained in part, using a salt as a monomer (A2) is also contained in acid type copolymer mixture.

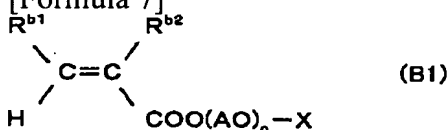
[0037] In addition, in order that the weight average molecular weight [the gel-permeation-chromatography method, polyethylene-glycol conversion, column:G4000PWXL+G2500PWXL (TOSOH CORP. make), eluate:0.2M phosphate buffer solution / acetonitrile =7/3 (volume ratio)] of the copolymer mixture obtained by the above-mentioned manufacture approach may acquire dispersibility sufficient as a dispersant for cement, 10,000-200,000 are desirable and 20,000-especially 100,000 are desirable.

[0038] In addition, further the monomer that can copolymerize acrylonitrile, acrylamide (meta), styrene, acrylic-acid (meta) alkyl (thing of carbon numbers 1-12 which may have hydroxyl group) ester, a styrene sulfonic acid, etc. may be used together. Although these can be used among [all] a monomer by 50 or less % of the weight and 30 more% of the weight or less of the ratio, 0 % of the weight is desirable.

[0039] [Copolymer (B)] In the copolymer (B) of this invention, what was illustrated as said monomer (A1), the acrylamide which added the oxy-alkylene group of carbon numbers 2-3, acrylic alkylamide, etc. are mentioned as an ethylenic unsaturated monomer (b1) which has 2-300 mols of oxy-alkylene groups of carbon numbers 2-3. Moreover, as such a monomer (b1), what is expressed with the following general formula can be mentioned as a desirable thing.

[0040]

[Formula 7]

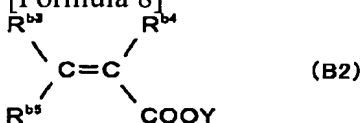


[0041] (Several X [of the inside of a formula, Rb1, a Rb2:hydrogen atom, or the methyl group AO:carbon numbers 2-3] of oxy-alkylene-group n:2-300: A hydrogen atom or alkyl group of carbon numbers 1-3)

In a monomer (b1), the numbers of addition mols of an oxy-alkylene group are 2-300, and can use mutual either random addition and block addition or addition etc. about both the addition products of EO and PO. From a viewpoint of what does not cause especially hardening delay of concrete, 50 or more are desirable as the number of addition mols, and further 110 especially or more are desirable. With [the number of addition mols of an oxy-alkylene group] 300 [or less], polymerization nature becomes good [flow grant nature] good.

[0042] Setting to this invention, ethylene nature partial saturation monochrome or the alkyl of dicarboxylic acid, the alkenyl, or a hydroxyalkyl ester monomer (b2) is the following general formula [0043].

[Formula 8]



[0044] (type Naka, Rb3, Rb4, Rb5: The ester of the partial saturation monocarboxylic acid independently expressed with a hydrogen atom, a methyl group or (CH₂) the alkyl group p:0 of the pCOOYY:carbon numbers 1-18 - 2), respectively can be mentioned as a desirable thing.

[0045] As such a monomer (b2), the alkyl of the straight chain of carbon numbers 1-18 or branched chain or alkenyl (meta) acrylic ester, and the hydroxyalkyl (meta) acrylic ester of carbon numbers 2-6 can be used. Here, as Rb4 in the upper general formula (B-2), especially at a point with the sufficient solubility to the water of the polymer with which the thing of carbon numbers 1-4 is obtained, although it is desirable, it is not limited about especially the gestalt of a straight chain and branched chain.

[0046] Moreover, as a monomer (b2), the alkyl of the straight chain of carbon numbers 1-18 or branched chain or the maleate of the alkenyl, fumaric-acid ester, itaconic-acid ester, or citraconic-acid ester can also be used further. In addition, any of monochrome or diester are sufficient as ester, and its monoester is desirable.

[0047] The rate of the monomer (b1) unit which constitutes the copolymer (B) in this invention, and a monomer (b2) unit excels [range / monomer (b1) 0.1 50 mol % and a monomer (b2) 50 - / 99.9 mol / range of %] in flow holdout, especially, does not almost have a fluid fall in a monomer (b1) 1 40-mol % and a monomer (b2) 60 - the 99-mol range of %, and is extremely excellent in flow holdout. Except the above-mentioned range, flow holdout serves as a fall inclination.

[0048] Moreover, the copolymer (B) of this invention can have further the unit guided from a monomer (b3) as a structural unit. This monomer (b3) is ethylene nature partial saturation monocarboxylic acid, its salt or ethylene nature partial saturation dicarboxylic acid, its acid anhydride, or those salts, for example, the following general formula can describe it.

[0049]

[Formula 9]

[0050] (The inside of a formula, an M':hydrogen atom and alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical or a permutation alkylammonium radical Rb6-Rb8:hydrogen atom, a methyl group or (CH₂) m2COOM", however M" are the m2:0 [same] as M', or 1)

As such a monomer (b3), an acrylic acid, a methacrylic acid, crotonic acids or these alkali-metal salts, ammonium salt, an amine salt, and a permutation amine salt can be used as a monocarboxylic acid monomer. Moreover, as a partial saturation dicarboxylic acid system monomer, a maleic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, fumaric acids or these alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, an amine salt, and a permutation amine salt can be used. In addition, as a monomer which may be contained, acrylamide, vinyl acetate, styrene, a vinyl chloride, etc. are mentioned as an example.

[0051] When it contains a monomer (b3), the rate of the monomer (b1) unit which constitutes the copolymer (B) in this invention, a monomer (b2) unit, and a monomer (b3) unit The 0.1-50 mol (b1) % and 50-90 mol [of monomers] (b2) % and 0.1-50 mol [of monomers] (b3) range of % of monomers is excellent in flow holdout. In the 5-40 mol (b1) % and 50-90 mol [of monomers] (b2) % and 5-40 mol [of monomers] (b3) range of % of monomers, there is almost no fluid fall especially. And the balance of an initial fluidity and flow holdout is good, and extremely excellent in the point that the amount of the admixture used to concrete can be reduced as a result.

[0052] The copolymer (B) in this invention can be manufactured by the well-known approach. For example, the solution polymerization method indicated by JP,62-119147,A, JP,62-78137,A, etc. is mentioned. namely, the inside of a suitable solvent (for example, thing illustrated with copolymer mixture (A)) -- the above-mentioned monomer (b1) -- and (b2) -- or (b1) -- and (b2) (b3) it is manufactured by the above's coming out comparatively, combining and carrying out a polymerization. Moreover, a polymerization initiator, an accelerator, and a chain transfer agent can also be used together. Moreover, a part or the salt which carried out full neutralization is also contained in the copolymer (B) of this invention with alkali in the copolymer obtained by doing in this way.

[0053] The weight average molecular weight (a measuring method is the same as copolymer mixture (A)) of the copolymer (B) in this invention has the good range of 8,000-1,000,000, and 10,000-300,000 are more desirable. Flow grant nature and flow holdout become good in this range.

[0054] Moreover, the copolymer (B) in this invention is 0 - 20 % of the weight within the limits which does not spoil the effectiveness of this invention, and may be manufactured using the monomer in which other copolymerization is possible. As such a monomer, acrylonitrile, a metallyl sulfonic acid, acrylamide, methacrylamide, styrene, a styrene sulfonic acid, etc. are mentioned.

[0055] [Cement dispersing agent] The cement dispersing agent of this invention is the sum total of copolymer mixture (A) and a copolymer (B), and it is desirable to be especially used by 0.1 - 0.5% of the weight of the ratio further 0.02 to 1.0% of the weight 0.02 to 2.0% of the weight to cement (as solid content).

[0056] Moreover, as for the solid content weight ratio of the above-mentioned copolymer mixture (A) and a copolymer (B), in the cement dispersing agent of this invention, (A)/(B) = 1 / 99 - 99/1, further 10 / 90 - 90/10, especially 50 / 50 - 90/10 are desirable.

[0057] To concrete, after mixing both beforehand, it may add, or you may add separately, and copolymer mixture (A) and a copolymer (B) may be added after diluting with kneading water previously.

[0058] A part or the copolymer salt [both are hereafter called copolymer (C-1)] which carried out full neutralization can be used together for the copolymer or this copolymer obtained by copolymerizing the monomer (A1) and monomer (A2) which were shown in the cement dispersing agent of this invention with said copolymer mixture (A), without changing a mole ratio with alkali. What illustrated the monomer used for manufacture of a copolymer (C-1) by said monomer (A1) and monomer (B-2) is mentioned. By n in a general formula (a1), since engine performance differs, a copolymer (C-1) selects suitable n for demand characteristics in consideration of the class and loadings of copolymer mixture (A) and a copolymer (B). n in (1) general formula (a1) is the copolymer (C-1-i) specifically using or more 1 less than 50 monomer.

(2) The copolymer [n / in a general formula (a1)] using or more 50 less than 110 monomer (C-1-ii)

(3) The copolymer [n / in a general formula (a1)] using or more 110 300 or less monomer (C-1-iii)

What is necessary is just to use together with copolymer mixture (A) and a copolymer (B) in consideration of ***** , and each engine performance and application.

[0059] Moreover, a part or the copolymer salt [both are hereafter called copolymer (C-2)] which carried out full neutralization may be used together for the copolymer or this copolymer which is made to carry out copolymerization of at least one sort (C'), and the maleic acid, its salt or anhydride (C'') of the monomer expressed with the following general formula (c1) to the cement dispersing agent of this invention, and is obtained with alkali. As for the weight average molecular weight of a copolymer (C-2), 300-300,000 are desirable, and 5000-100,000 are more desirable. This molecular weight is measured like copolymer mixture (A). a copolymer (C-2) -- Maria Lim EKM60K, Maria Lim AKM60F (both Nippon Oil & Fats Co., Ltd.), and super one -- what is marketed by trade names, such as 200 (electrochemistry company), can also be used.

Rc1O(Rc2O) rRc3 (c1) the inside of a formula, and the alkenyl radical of the Rc1:carbon numbers 2-5 -- desirable -- a vinyl group -- an allyl group and a metallyl radical -- more -- desirable -- the allyl group Rc2:carbon numbers 2-3 -- desirable -- the alkylene group Rc3:hydrogen atom of 2, or the alkyl group of carbon numbers 1-3 -- desirable -- methyl group r:2-150 -- desirable -- 2-90 -- more -- desirable -- 10-60 -- the number of 20-50 is expressed still more preferably. .

[0060] The amount of these copolymers (C-1) used (henceforth a copolymer (C) (C-2)) Although what is necessary is to take into consideration the amount of copolymer mixture (A) and a copolymer (B), and just to determine suitably, when mainly concerned with the features of copolymer mixture (A) [-- (C) / [(A)+(C) --] --] -- x100 -- 0 -- super- -- less than 50 (% of the weight) -- desirable -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight). moreover -- a copolymer -- mixture -- (-- A --) -- a copolymer -- (-- C --) -- mutual -- effectiveness -- taking into consideration -- [-- (-- A --) -- / -- (-- A --) -- + -- (-- C --) --] -- x -- 100 -- 0 -- super- -- less than (% of the weight) 50 ratio -- it can also use -- this case -- more -- desirable -- 0 -- super- -- less than 30 (% of the weight) -- more -- desirable -- 0 -- super- -- it is less than 20 (% of the weight).

[0061] Moreover, to the cement dispersing agent of this invention, a melamine sulfonic-acid formalin condensate (C-3) may be used together (for example, refer to JP,63-37058,B). As a salt, the salt by the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, ammonia, monochrome, JI, the trialkyl (carbon numbers 2-8) amine, monochrome, JI, a thoria RUKANORU (carbon numbers 2-8) amine, etc. can be mentioned. As a commercial item, there are my tee 150V-2 (Kao Corp. make), SMF-PG (Nissan Chemical Industries, Ltd.), mel MENTO F-10 (Showa Denko K.K. make), etc. Moreover, as for the weight ratio of (C-3) and the above-mentioned copolymer mixture (A), (A)/(C-3) = 100 / 1 - 100/100 are desirable, 100 / 5 - 100/50 are more desirable, and 100 / 5 - 100/30 are more desirable.

[0062] Moreover, water soluble polymers other than the above (C-4) which are rich in thickening nature can also be used together. As a water soluble polymer, a kind is [choose / out of following (C-4-1) - (C-4-8)] desirable in it being few.

(C-4-1) By nonionic cellulose ether (C-4-2) acrylic-acid copolymer (C-4-3) polyalkylene glycol (C-4-4)

fermentation To the alkylphenol which has the monohydric alcohol of the polysaccharide (C-4-5) xanthan gum (C-4-6) carbon numbers 6-30 obtained, the monovalence mercaptan of carbon numbers 6-30, or the alkyl of carbon numbers 6-30, the amine of carbon numbers 6-30, or the carboxylic acid of carbon numbers 6-30 To the alkylphenol which has the monohydric alcohol of the alkylene oxide derivative (C-4-7) carbon numbers 6-30 which added an average of 10-1000 mols of alkylene oxide, the monovalence mercaptan of carbon numbers 6-30, or the alkyl of carbon numbers 6-30 The alkylene oxide derivative which added an average of 10-1000 mols of alkylene oxide, Some of resultant (C-4-8) polysaccharide with the compound which has one or more epoxy groups, its alkylation, hydroxyalkyl-ized derivatives, or the hydrogen atom of all hydroxyl groups The hydrophobic substituent which has the hydrocarbon chain of carbon numbers 8-40 as a substructure (P), The polysaccharide derivative which it comes to permute by the ionicity hydrophilic radical (Q) which has as a substructure a radical more than a kind chosen from the group which becomes a sulfonic group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, and a sulfate radical list from these salts.

[0063] The weight ratio of a water soluble polymer (C-4) and copolymer mixture (A) When using the above (C-4-1), (C-4-2), (C-4-4), (C-4-6), and (C-4-7), as for both weight ratio, $(A)/(C-4) = 100 / 0.02 - 100/1000$ are desirable, and $100 / 0.2 - 100/1000$ are more desirable. Moreover, when using the above (C-4-3), as for both weight ratio, $(A)/(C-4) = 100 / 2 - 100/5000$ are desirable, and $100 / 2 - 100/3000$ are more desirable. Moreover, when using the above (C-4-5) and (C-4-8), as for both weight ratio, $(A)/(C-4) = 100 / 0.02 - 100/100$ are desirable, $100 / 0.2 - 100/20$ are more desirable, and especially $100 / 0.2 - 100/10$ are desirable.

[0064] Moreover, the compound more than a kind chosen from the group which consists of hydroxy acid or its salt, a saccharide, and sugar-alcohol (C-5) can be blended with the cement dispersing agent of this invention. More than a kind of hydroxy acid chosen from a gluconic acid, glucoheptonic acid, an arabonic acid, a malic acid, and a citric acid is desirable among (C-5). As a salt of hydroxy acid, organic salt, such as sodium salt, potassium salt, a calcium salt, magnesium salt, ammonium salt, and a triethanolamine salt, and mineral salt are mentioned. Moreover, the compound of a saccharide more than a kind chosen from monosaccharide, oligosaccharide, and polysaccharide is desirable among (C-5). As for monosaccharide, a glucose, fructose, a galactose, saccharose, a xylose, loon TOSU, RIPOZU, isomerized sugar, etc. are mentioned for disaccharide, trisaccharide, a dextrin, etc. as an oligosaccharide. Moreover, the molasses containing these monosaccharides and oligosaccharide is mentioned. Moreover, the sorbitol of sugar-alcohol is desirable among (C-5). As (C-5), hydroxy acid or its salt, and a saccharide are desirable, and especially a saccharide is desirable. In the severe condition by which concrete temperature exceeds 30 degrees C, hydroxy acid, such as monosaccharides, such as saccharose and a glucose, and a gluconic acid, or the salt of those is desirable. As for the weight ratio of (C-5) and copolymer mixture (A), $(A)/(C-5) = 100 / 1 - 100/50$ are desirable, $100 / 3 - 100/40$ are more desirable, and $100 / 3 - 100/30$ are still more desirable.

[0065] Moreover, a defoaming agent (C-6) can be used together to the cement dispersing agent of this invention. As (C-6), a silicone system defoaming agent, a fatty-acid-ester system defoaming agent, and an ether system defoaming agent are desirable, dimethylpolysiloxane is more desirable in a silicone system defoaming agent, polyalkylene glycol fatty acid ester is more desirable in a fatty-acid-ester system defoaming agent, and polyalkylene glycol ether is more desirable in an ether system defoaming agent.

[0066] The water and emulsification type thing with compatibility of a silicone system defoaming agent is desirable, and commercial items, such as KM-70, KM-73A (all are Shin-etsu silicon companies), TSA series (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), FS antiform series (Dow Corning Asia), and an antiform E-20 (Kao Corp.), are mentioned as a such emulsification type thing.

[0067] As a fatty-acid-ester system defoaming agent, LEO ZORU TWL120 (Kao Corp.), NIKOFIKKUSU, form REXX (all are Japanese flower chemistry companies), etc. are mentioned as what uses polyalkylene glycol fatty acid ester as a principal component.

[0068] As an ether system defoaming agent, the polyalkylene glycol ether expressed with the following general formula (C-6-1) is mentioned.

$R-O[(PO)_m(EO)_n]H$ (C-6-1) R is a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 6-24, an alkenyl radical, or an aryl group among [type. In PO, an oxypropylene radical becomes independent, in EO, an oxyethylene radical, and m and n become independent, respectively, and it is the number of 0-50. In addition, the array of PO and EO may be random or a block or any is sufficient as it.]

[0069] In a general formula (C-6-1), a hydrogen atom or the alkyl group of R of carbon numbers 6-18 is desirable. As a defoaming agent of a polyalkylene glycol ether system, commercial items, such as defoaming agent No.8 (the polyoxypropylene (three average addition mols) lauryl ether and Kao Corp.), defoaming agent No.11 (the polyoxypropylene (three average addition mols) polyoxyethylene (one average addition mol) lauryl ether and Kao Corp.), SN-Defoamer 15-P, the former star PC (all are Sannopuko), and

ADEKA Pluronic series (Asahi Denka Kogyo K.K.), are mentioned.

[0070] A defoaming agent (C-6) is the sum total with copolymer mixture (A), and it is desirable to be especially used by 0.1 - 0.5% of the weight of the ratio further 0.02 to 1.0% of the weight 0.02 to 2.0% of the weight to cement (as solid content). Moreover, as for the solid content weight ratio of the above-mentioned copolymer mixture (A) and a defoaming agent (C-6), in the cement dispersing agent of this invention, $(A)/(C-6) = 100 / 0.01 - 100/5$, further $100 / 0.1 - 100/1$ are desirable.

[0071] The cement dispersing agent of this invention can also contain other additives (**). For example, rosin soap, saturation or unsaturated fatty acid, a hydroxy sodium stearate, Lauryl sulfate, alkylbenzene sulfonic acid (salt), alkane sulfonate, The polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether, polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ethereal sulfate ester (salt), Polyoxyalkylene alkyl (phenyl) ether phosphoric ester (salt), AE-agent; retarder; frothing agent; thickener; silica sand; AE water-reducing agents, such as a protein ingredient, an alkenyl succinic acid, and alpha olefin sulfonate; A calcium chloride, Fusibility calcium salts, such as nitrous-acid calcium, a calcium nitrate, a calcium bromide, and a calcium iodide, Sulfates, such as chlorides, such as ferric chloride and a magnesium chloride, a potassium hydroxide, High-early-strength agents, such as a sodium hydroxide, a carbonate, a thiosulfate, formic acid (salt), and alkanolamine, or an accelerator; foaming agent; Resin acid (salt), waterproofing agent; blast-furnace-slag; plasticizer; **** agents, such as fatty acid ester, fats and oils, silicone, paraffin, asphalt, and a wax, -- a; fly ash; high-range water reducing agent; silica fume; nitrite -- Rust-proofer; water soluble polymers, such as phosphate and a zinc oxide; (meta) giant-molecule emulsions, such as acrylic-acid alkyl, are mentioned.

[0072] The cement dispersing agent of this invention is useful outside freshly mixed concrete and the concrete oscillating product field also in which field of the various concrete the object for self-leveling, the object for refractories, the object for plaster, the object for gypsum slurry, a light weight or the object for heavyweight concretes, the object for AE, the object for repair, the object for pre PAKKUDO, the object for tray me, the object for grouts, for the cold seasons, etc.

[0073]

[Example] The copolymer mixture shown in the <copolymer mixture (A)> table 1 was manufactured. A monomer (A1) and mole-ratio $(A1)/(A2)$ of (A2) were changed in the middle of the reaction in that case.

[0074]

[Table 1]

| 共重合体 混合物 | 単量体(A1) | | 単量体 (A2) | 滴下時間 (分) | (A1)/(A2) モル比 ^{*1} | (A1'')/(A1''')/(A2) 重量比 | 単量体混合物 滴下分率 (重量%) | (A2) 平均重量比 ^{*2} |
|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | (A1') | (A1'') | | | | | | |
| A-I | MPEGMM (9) | — | MAA | 0~15 | 0.43 | 71.2/0/28.8 | 16.7 | 22.0 |
| | MPEGMM (9) | — | MAA | 15~90 | 0.67 | 79.4/0/20.6 | 83.3 | |
| A-II | MPEGMM (75) | — | MAA | 0~50 | 0.33 | 92.9/0/7.1 | 55.6 | 9.5 |
| | MPEGMM (75) | — | MAA | 50~90 | 0.18 | 87.5/0/12.5 | 44.4 | |
| A-III | MPEGMM (120) | — | MAA | 0~45 | 0.11 | 87.4/0/12.6 | 50.0 | 9.3 |
| | MPEGMM (120) | — | MAA | 45~90 | 0.25 | 94.0/0/6.0 | 50.0 | |
| A-IV | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 0~55 | 0.36 | 55.0/28.8/16.2 | 61.1 | 13.9 |
| | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 55~75 | 0.59 | 55.0/33.7/11.3 | 22.2 | |
| | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 75~90 | 0.83 | 55.0/38.3/8.7 | 16.7 | |
| A-V | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 0~55 | 0.37 | 60.0/25.6/14.4 | 61.1 | 12.3 |
| | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 55~75 | 0.61 | 60.0/28.9/10.1 | 22.2 | |
| | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 75~90 | 0.85 | 60.0/32.3/7.7 | 16.7 | |
| A-VI | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 0~45 | 1.13 | 55.0/38.4/6.6 | 50.0 | 7.3 |
| | MPEGMM (120) | MPEGMM (9) | MAA | 45~90 | 0.93 | 55.0/37.1/7.9 | 50.0 | |

* 1: [(A1')+(A1'')]/(A2)のモル比(以下同様)

* 2: [(A2)の全量]/[(A1')の全量+(A1'')の全量+(A2)の全量]の重量比(以下同様)

[0075]
[Table 2]

| 共重合体 混合物 | 単量体(A1) | | 単量体 (A2) | 滴下時間 (分) | (A1)/(A2) モル比 | (A1'')/(A1''')/(A2) 重量比 | 単量体混合物 滴下分率 (重量%) | (A2) 平均重量比 |
|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------------|----------------------------|-------------------------|---------------|
| | (A1') | (A1'') | | | | | | |
| A-I-Na | MPEGMM (9) | — | MAA | 0~15 | 0.43 | 71.2/0/28.8 | 16.7 | 22.0 |
| | MPEGMM (9) | — | MAA | 15~90 | 0.67 | 78.4/0/20.6 | 83.3 | |
| A-II-Na | MPEGMM (75) | — | MAA | 0~50 | 0.33 | 92.9/0/7.1 | 55.6 | 9.5 |
| | MPEGMM (75) | — | MAA | 50~90 | 0.18 | 87.5/0/12.5 | 44.4 | |
| A-III-Na | MPEGMM(120) | — | MAA | 0~45 | 0.11 | 87.4/0/12.6 | 50.0 | 9.3 |
| | MPEGMM(120) | — | MAA | 45~90 | 0.25 | 94.0/0/6.0 | 50.0 | |
| A-IV-Na | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 0~55 | 0.36 | 55.0/28.8/16.2 | 61.1 | 13.9 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 55~75 | 0.59 | 55.0/33.7/11.3 | 22.2 | |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 75~90 | 0.83 | 55.0/36.3/8.7 | 16.7 | |
| A-V-Na | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 0~55 | 0.37 | 60.0/25.6/14.4 | 61.1 | 12.3 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 55~75 | 0.61 | 60.0/29.9/10.1 | 22.2 | |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 75~90 | 0.85 | 60.0/32.3/7.7 | 16.7 | |
| A-VI-Na | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 0~45 | 1.13 | 55.0/38.4/6.6 | 50.0 | 7.3 |
| | MPEGMM(120) | MPEGMM (9) | MAA | 45~90 | 0.93 | 55.0/37.1/7.9 | 50.0 | |

[0076] (Note) MPEGMM is the abbreviation for methoxy polyethylene glycol monomethacrylate among Table 1 and 2, and the figure in () is the number of EO average addition mols (the following -- the same). Moreover, MAA is a methacrylic acid. Moreover, it means that "-Na" is sodium salt among Table 2. In addition, Table 1 and the copolymer mixture in two were manufactured according to the following examples of manufacture.

[0077] The water 329.9 weight section was taught to the <manufacture of example of manufacture 1:copolymer mixture A-IV, and A-IV-Na> glass reaction container, and the temperature up was carried out to 78 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind after the nitrogen purge. Next, the 60% water-solution 216.4 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 75.5 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 38.3 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 27.7 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 30.8 weight section are dropped in 55 minutes. The 60% water-solution 78.7 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 32.1 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 9.7 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 8.2 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 9.2

weight section are dropped in 20 minutes. Furthermore, the 60% water-solution 59.0 weight section of MPEGMM (120), the 90% water-solution 26.0 weight section of MPEGMM (9), The mixed liquor of the methacrylic-acid 5.6 weight section, the 5% ammonium persulfate water-solution 5.4 weight section, and the 5%-2-mercaptoethanol water-solution 6.0 weight section were dropped in 15 minutes. Mole-ratio (A1)/(A2) for every drop time is shown in Table 2. After dropping termination, after making it ripe at 78 degrees C for 60 minutes, the ammonium persulfate water-solution 20.7 weight section was added in 5 minutes 5%. It riped at 78 degrees C for 120 more minutes, and copolymer mixture A-IV shown in Table 1 was obtained. Furthermore, the sodium-hydroxide water-solution 20.8 weight section was added 48%, and copolymer mixture A-IV-Na shown in Table 2 was obtained. pH (20 degrees C) of the 5-% of the weight water solution of this copolymer mixture A-IV-Na was 5.9. In addition, in Table 1 and 2, copolymer mixture A-V and A-V-Na to which the mole ratio of (A1)/(A2) was changed twice were manufactured according to this example 1 of manufacture.

[0078] The water 423 weight section was taught to a <manufacture of example of manufacture 2:copolymer mixture A-I, and A-I-Na> thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and the glass reaction container equipped with the reflux condenser, and the nitrogen purge was performed. After carrying out a temperature up to 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, MPEGMM (9) Then, the 44.9 weight sections, 3 liquid of the monomer liquid for dropping (1) and the 5%-2-mercaptoethanol acid water-solution 14.2 weight section which mixed the methacrylic-acid 18.2 weight section, and the 5% ammonium persulfate water-solution 13.8 weight section is dropped at coincidence in 15 minutes. Subsequently MPEGMM (9) The 250.5 weight sections, 3 liquid of the monomer liquid for dropping (2) and the 5%-2-mercaptoethanol acid water-solution 59.2 weight section which mixed the methacrylic-acid 65.2 weight section, and the 5% ammonium persulfate water-solution 57.6 weight section was dropped in 75 minutes, and dropping was terminated in a total of 90 minutes. After dropping termination, after riping by this ** for 1 hour and dropping the ammonium persulfate water-solution 21.4 weight section over 10 minutes 5%, it was made to ripe at 70 degrees C for 2 hours, the polymerization reaction was completed, and copolymer mixture A-I shown in Table 1 was obtained. Furthermore, the sodium-hydroxide water-solution 57 weight section was added 48%, it neutralized, and copolymer mixture A-I-Na shown in Table 2 was obtained. pH of the 5-% of the weight water solution of this copolymer mixture A-I-Na was 6.0 (20 degrees C). In addition, in Table 1 and 2, copolymer mixture A-II, A-III, A-VI, A-II-Na, A-III-Na, and A-VI-Na to which the mole ratio of (A1)/(A2) was changed once were manufactured according to this example 2 of manufacture.

[0079] The copolymer (B) was manufactured using the monomer shown in the <copolymer (B)> table 3.

[0080]

[Table 3]

| 共重合体 | 単量体(b1) | | 単量体(b2) | | 単量体(b3) | |
|----------|-----------------------|------|-----------|------|---------|------|
| | 種類 | モル比 | 種類 | モル比 | 種類 | モル比 |
| B-I | MPEGMM (185) | 0.10 | アクリル酸メチル | 0.80 | メタクリル酸 | 0.10 |
| B-II | M(E/P)MA | 0.10 | メタクリル酸メチル | 0.70 | アクリル酸 | 0.20 |
| B-III | MPEGMM(120) | 0.25 | アクリル酸メチル | 0.55 | メタクリル酸 | 0.20 |
| B-IV | MPEGMM (28) | 0.20 | アクリル酸エチル | 0.60 | メタクリル酸 | 0.20 |
| B-V | MPEGMM (90) | 0.15 | マレイン酸エチル | 0.75 | メタクリル酸 | 0.10 |
| B-VI | MPEGMM(120) | 0.10 | アクリル酸メチル | 0.70 | メタクリル酸 | 0.20 |
| B-I-Na | B-I のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-II-Na | B-II のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-III-Na | B-III のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-IV-Na | B-IV のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-V-Na | B-V のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |
| B-VI-Na | B-VI のナトリウム塩(中和率70%) | | | | | |

* B-I ~B-VIは、特開平10-81459号の製造例に準じて製造した。

[0081] (Note) M(E/P) MA is the abbreviation for methoxy polyethylene polypropylene (random addition product) glycol mono-methacrylate (125 EO average addition mols, 15 PO average addition mols) among Table 3.

[0082] The copolymer shown in the <copolymer (C)> table 4 was manufactured. The monomer (C1) and the weight ratio of (C2) presupposed that it is fixed at that time.

[0083]

[Table 4]

| 共重合体 | 単量体(C1) | 単量体(C2) | (C2)重量比 *1 |
|----------|--|---------|------------|
| C-I | MPEGMM (9) | メタクリル酸 | 22.0 |
| C-II | MPEGMM (75) | メタクリル酸 | 9.2 |
| C-III | MPEGMM (120) | メタクリル酸 | 12.6 |
| C-IV | MPEGMM (120) | メタクリル酸 | 6.0 |
| C-V | MPEGMM (120) | メタクリル酸 | 2.9 |
| C-VI | AE | 無水マレイン酸 | 12.7 |
| C-VII | マイティ150V-2 (メランスルホン酸ホルマリン縮合物、花王(株)) | | |
| C-I-Na | C-I のナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-II-Na | C-II のナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-III-Na | C-III のナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-V-Na | C-V のナトリウム塩(中和度70%) | | |
| C-VI-Na | C-VI のナトリウム塩(中和度70%) | | |

* 1 : (C2) / [(C1) + (C2)] の重量比

[0084] (Note) AE is the abbreviation for methoxy polyethylene-glycol (n= 32) monoallyl ether among Table 4.

[0085] <Concrete test condition> (1) ingredient W= tap water C= ordinary portland cement (specific gravity = 3.16)

LS= limestone impalpable powder (specific gravity =2.70, specific surface area of cement by blaine = 5200)

Fine aggregate = from Kanto Kimitsu (specific gravity = 2.63)

Coarse aggregate = osteoclasts from Ibaragi (specific gravity = 2.62)

W/C -- combination of the concrete prepared with the (2) combination above-mentioned ingredient =(unit weight of unit weight/C of W) x100%second/a=[fine aggregate volume/(fine aggregate volume + coarse aggregate volume)] x100% is shown in Table 5.

[0086]

[Table 5]

| | W/(C+LS) (重量%) | s/a (体積%) | W (kg/m ³) | C (kg/m ³) | LS (kg/m ³) |
|-------|-------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 配合 I | 43.2 | 48.0 | 160 | 370 | 0 |
| 配合 II | 30.0 | 48.0 | 165 | 400 | 150 |

[0087] (3) About the performance-evaluation combination I, an ingredient, a dispersant, etc. for 30l. of concrete were fed into the tilting drum mixer, it kneaded for 3 minutes by 25rpm, and the following engine performance immediately after discharge was evaluated. Moreover, about Combination II, an ingredient, a dispersant, etc. for 30l. of concrete were fed into the pan mold mixer, it kneaded for 90 seconds, and the following engine performance immediately after discharge was evaluated. A result is shown in Tables 6-10. To the concrete combination I of Table 5, Tables 6, 7, and 8 were the results of carrying out to the concrete combination II of Table 5, Tables 9 and 10 are 20 degrees C (concrete temperature of 22 degrees C) in room temperature, and Tables 6, 7, 9, and 10 carried [Tables] out Table 8 at the room temperature of 30 degrees C (concrete temperature of 33 degrees C).

[0088] The appending rate to the total fine particles of the solid content of copolymer mixture (A), a copolymer (B), and a copolymer (C) taken to set the initial slump index (JIS-A1101) of a <evaluation by the 3-1:combination I> (3-1-1) appending rate to 21**1cm is measured. Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0089] (3-1-2) Predetermined time rotation of the remaining concrete which measured the initial slump index of holdout was carried out by 4rpm, and the slump index of 120 minutes after was measured. The percentage to the initial slump index of the slump index of 120 minutes after was made into holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large.

[0090] (3-1-3) It measured by the approach of setting-time JIS-A6204 schedule 1.

[0091] <3-2: Measure the appending rate to the total fine particles of the solid content of copolymer mixture (A), a copolymer (B), and a copolymer (C) taken to become the evaluation > (3-2-1) appending rate slump flow value [a hi-performance concrete construction guide (concrete library 93)] of 650**10mm by Combination II. Dispersibility is so good that a numeric value is small.

[0092] (3-2-2) Put the remaining concrete which measured the initial slump flow value of holdout, and measure the slump flow value of 120 minutes after. The percentage to the initial slump flow value of the slump flow value of 120 minutes after was made into holdout. Distributed holdout is so good that a numeric value is large. The mortar which separated and obtained coarse aggregate from the concrete of the viscous (3-2-3) slump flow value [a hi-performance concrete construction guide (concrete library 93)] of 650**10mm by the screen of 5mm of openings To the equipment of the configuration of drawing 1 which processed and produced stainless steel (SUS304) After being filled up where lower discharge opening is closed, and cutting by rubbing in respect of up injection opening, Lower discharge opening was opened wide, when gravity flow of the mortar was carried out and it was visually observed from up injection opening, time amount (flowing-down time amount) until a hole is checked by some mortar [at least] was measured, and this was used for viscous evaluation. The viscosity of concrete is so high that flowing-down time amount is large, and segregation resistance is strong.

[0093]

[Table 6]

| | 共重合体混合物(A) | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 凝結時間(時一分) | |
|-----|------------------|-----|-----------------|-----|---------|-----|-----------------|-----|--------|-----|----------------------------|------------|-----------|------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | 始発 | 終結 |
| 1-1 | - | - | - | - | - | - | C-IV (Y=8.0) | 100 | - | - | 0.22 | 5 | 4-20 | 6-15 |
| 1-2 | - | - | - | - | - | - | C-I (Y=22.0) | 100 | - | - | 0.26 | 5 | 7-40 | 9-30 |
| 1-3 | A-V (X=12.3) | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.22 | 5 | 4-30 | 6-20 |
| 1-4 | - | - | - | - | B-V | 100 | - | - | - | - | 0.35 | 75 | 5-50 | 7-40 |
| 1-5 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | - | - | C-V (Y=2.9) | 20 | - | - | 0.26 | 66 | 4-05 | 6-05 |
| 1-6 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | - | - | C-VII | 20 | - | - | 0.30 | 50 | 5-10 | 6-50 |
| 1-7 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | - | - | - | - | サッカロース | 20 | 0.29 | 75 | 6-05 | 7-55 |
| 1-1 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | B-I | 20 | - | - | - | - | 0.22 | 80 | 4-15 | 6-20 |
| 1-2 | A-V (X=12.3) | 80 | - | - | B-IV | 20 | - | - | - | - | 0.22 | 75 | 4-20 | 6-30 |
| 1-3 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-III | 20 | - | - | - | - | 0.22 | 87 | 4-20 | 6-20 |
| 1-4 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-II | 20 | - | - | - | - | 0.22 | 83 | 4-45 | 6-45 |
| 1-5 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-V | 20 | - | - | - | - | 0.24 | 80 | 4-50 | 6-55 |
| 1-6 | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 20 | - | - | - | - | 0.22 | 80 | 4-35 | 6-30 |
| 比較例 | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 | | | | | | | | | | | | | | |

[0094] the average weight ratio [as opposed to all the monomers in the case of manufacture of copolymer mixture (A) in front Naka and X] of a monomer (A2) and Y are the average weight ratios of a monomer (C2) to all the monomers in the case of manufacture of a copolymer (C) (the following -- the same).

[0095]

[Table 7]

| | 共重合体混合物(A) | | | | 共重合体(B) | | (A)+(B) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 凝結時間(時-分) | |
|------|---------------------|-----|--------------------|-----|----------|-----|------------------------|------------|-----------|------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | 始発 | 終結 |
| 1-7 | A-V-Na (X=12.3) | 80 | — | — | B-I-Na | 20 | 0.22 | 82 | 4-15 | 6-25 |
| 1-8 | A-V-Na (X=12.3) | 80 | — | — | B-IV-Na | 20 | 0.22 | 74 | 4-20 | 6-30 |
| 1-9 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-III-Na | 20 | 0.22 | 76 | 4-20 | 6-15 |
| 1-10 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-II-Na | 20 | 0.22 | 85 | 4-50 | 6-50 |
| 1-11 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-V-Na | 20 | 0.24 | 89 | 4-50 | 6-55 |
| 1-12 | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 20 | 0.22 | 88 | 4-30 | 6-35 |
| 実施例 | | | | | | | | | | |

[0096]

[Table 8]

| | 共重合体混合物(A) | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 凝結時間(時一分) | |
|-----|------------|---------------------|----|--------------------|---------|---------|--|---------------------|-----|----------|----------------------------|------------|-----------|------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | 始発 | 終結 |
| 比較例 | 2-1 | — | — | — | B-VI | 10 | C-II (Y=9.2) C-V (Y=2.9) C-VII | 50 30 10 | — | — | 0.32 | 80 | 4-55 | 6-40 |
| | 2-1 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | C-V (Y=2.9) | 10 | — | 0.24 | 90 | 4-15 | 6-05 |
| 実施例 | 2-2 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | C-VII | 10 | — | 0.26 | 83 | 4-35 | 6-25 |
| | 2-3 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | C-VI (Y=12.7) | 10 | — | 0.24 | 88 | 4-25 | 6-25 |
| | 2-4 | A-IV (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI | 10 | — | — | サカロース 10 | 0.26 | 93 | 4-45 | 6-30 |
| | 2-5 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-V-Na (Y=2.9) | 10 | — | 0.24 | 90 | 4-20 | 6-10 |
| | 2-6 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-VII | 10 | — | 0.26 | 85 | 4-30 | 6-25 |
| | 2-7 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-VI (Y=12.7) | 10 | — | 0.24 | 86 | 4-20 | 6-25 |
| | 2-8 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | — | — | サカロース 10 | 0.26 | 94 | 4-45 | 6-35 |
| | 2-9 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI-Na (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | C-VI-Na (Y=12.7) | 10 | — | 0.24 | 88 | 4-30 | 6-25 |
| | 2-9 | A-IV-Na (X=13.9) | 40 | A-VI-Na (X=7.3) | 40 | B-VI-Na | 10 | — | — | サカロース 10 | 0.24 | 88 | 4-30 | 6-25 |

[0097] In Table 8, 0.5% of the weight of the solid content AUW of copolymer mixture (A), a copolymer (B), and a copolymer (C) was added for the defoaming agent (form REXX 797, a fatty-acid-ester system, Japanese flower chemistry company).

[0098]

[Table 9]

| | 共重合体混合物(A) | | | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 粘性 (秒) |
|-----|------------------|-----|------------------|-------|-----------------|-----|---------|-----|-------------------|-----|-------------|------|----------------------------|------------|-----------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | |
| 3-1 | A-III (X=9.3) | 45 | — | — | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 15 | C-I (Y=22.0) | 10 | — | — | 0.24 | 90 | 14.2 |
| 3-2 | — | — | A-IV (X=13.9) | 50 | A-VI (X=7.3) | 20 | B-VI | 20 | C-II (Y=9.2) | 10 | — | — | 0.21 | 94 | 14.0 |
| 3-3 | A-I (X=22.0) | 10 | A-IV (X=13.9) | 35 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 10 | C-III (Y=12.6) | 5 | 水溶性 高分子A | 10 | 0.22 | 90 | 15.6 |
| 3-4 | A-II (X=9.5) | 10 | A-IV (X=13.9) | 44.99 | A-VI (X=7.3) | 35 | B-VI | 10 | — | — | 水溶性 高分子B | 0.01 | 0.23 | 92 | 18.0 |
| 3-5 | A-I (X=22.0) | 15 | A-IV (X=13.9) | 39 | A-VI (X=7.3) | 30 | B-VI | 10 | C-III (Y=12.6) | 5 | 水溶性 高分子C | 1.00 | 0.23 | 90 | 16.9 |
| 3-6 | A-II (X=9.5) | 10 | A-IV (X=13.9) | 44.5 | A-VI (X=7.3) | 35 | B-VI | 10 | — | — | 水溶性 高分子D | 0.50 | 0.23 | 90 | 16.3 |
| 実施例 | | | | | | | | | | | | | | | |

[0099]

[Table 10]

| | 共重合体混合物(A) | | | | | | 共重合体(B) | | 共重合体(C) | | その他 | | (A)+(B)+(C) の添加率 (%) | 保持性 (%) | 粘性 (秒) |
|------|---------------------|-----|---------------------|-------|--------------------|-----|---------|-----|----------------------|-----|-------------|------|----------------------------|------------|-----------|
| | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | 種類 | 重量% | | | |
| 3-7 | A-III-Na (X=9.3) | 45 | — | — | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 15 | C-I-Na (Y=22.0) | 10 | — | — | 0.24 | 92 | 14.4 |
| 3-8 | — | — | A-IV-Na (X=13.9) | 50 | A-VI-Na (X=7.3) | 20 | B-VI-Na | 20 | C-II-Na (Y=9.2) | 10 | — | — | 0.21 | 93 | 13.7 |
| 3-9 | A-I-Na (X=22.0) | 10 | A-IV-Na (X=13.9) | 35 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 10 | C-III-Na (Y=12.6) | 5 | 水溶性 高分子A | 10 | 0.22 | 91 | 15.9 |
| 3-10 | A-II-Na (X=9.5) | 10 | A-IV-Na (X=13.9) | 44.99 | A-VI-Na (X=7.3) | 35 | B-VI-Na | 10 | — | — | 水溶性 高分子B | 0.01 | 0.23 | 92 | 18.7 |
| 3-11 | A-I-Na (X=22.0) | 15 | A-IV-Na (X=13.9) | 39 | A-VI-Na (X=7.3) | 30 | B-VI-Na | 10 | C-III-Na (Y=12.6) | 5 | 水溶性 高分子C | 1.00 | 0.23 | 91 | 17.2 |
| 3-12 | A-II-Na (X=9.5) | 10 | A-IV-Na (X=13.9) | 44.5 | A-VI-Na (X=7.3) | 35 | B-VI-Na | 10 | — | — | 水溶性 高分子D | 0.50 | 0.23 | 90 | 15.9 |
| 実施例 | | | | | | | | | | | | | | | |

[0100] In Tables 9 and 10, 0.5% of the weight of the solid content AUW of copolymer mixture (A), a copolymer (B), and a copolymer (C) was added for the defoaming agent (form REXX 797, a fatty-acid-ester system, Japanese flower chemistry company). Moreover, water soluble polymer A-D is the following compounds.

- Water soluble polymer A : polyethylene glycol (weight average molecular weight 20000)
- a water soluble polymer B -- :octadecyl (whenever [permutation] 0.0032)-3-sulfo-2-hydroxypropyl (whenever [permutation] 0.332)-hydroxyethyl cellulose -- the an average of 200 mol addition product of water soluble polymer C:EO(s) of oleyl alcohol and the an average of 200 mol addition product of water soluble polymer D:EO(s) of oleyl alcohol, and a resultant (water soluble polymer No.12 of the example 12 of manufacture of JP,8-73250,A) with vinyl cyclohexene diepoxide.

[0101] (Result) the cement dispersing agent of the former [example / of a comparison / 1-1 to 1-4] -- if independent, it turns out that the distribution holdout covering [even if it blends the component of the conventional distributed holding power strengthening mold with copolymer mixture (A) from the example 1-5 to 1-7 of a comparison] long duration with the inadequate and distributed holdout covering long

duration runs short, or that coagulation delay is large.

[0102] An example 1-1 to 1-12 shows that coagulation delay is controlled small and sufficient distributed maintenance property can be secured if copolymer mixture (A) and a copolymer (B) are used together. Furthermore, it turns out that a distributed maintenance property becomes stability from an example 1-3 to 1-6, and 1-9 to 1-12 further by using together the copolymer mixture (A) with which the average weight ratios of a monomer (A2) differ.

[0103] Under an elevated temperature, even if it uses together a conventional cement dispersing agent and a conventional copolymer (B), dispersibility gets worse, and the example 2-1 of a comparison shows that distributed holdout is also inadequate.

[0104] It turns out that good coagulation delay depressor effect is acquired, without reducing the distributed holdout at the time of a room temperature from an example 2-1 to 2-9, to the bottom of an elevated temperature, if copolymer mixture (A) and a copolymer (B) are used together. Furthermore, the distributed maintenance grant effectiveness by the copolymer (C) is also discovered good.

[0105] An example 3-1 to 3-12 shows that a good fresh condition is securable also for the ready-mixed-concrete application which needs the distributed holdout of long duration by applying the cement dispersing agent of this invention to hi-performance concrete. Furthermore, it turns out that after prolonged progress can acquire desired segregation resistance from kneading by using a water soluble polymer together according to each thickening force.

[Translation done.]

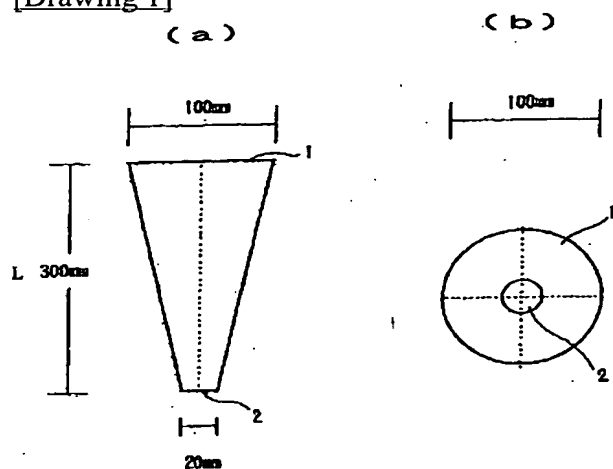
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]